

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

Síntese de NiFe_2O_4 a partir do níquel reciclado de baterias Ni-MH e suas aplicações multifuncionais como um catalisador em processos foto Fenton e como um pseudocapacitor eletroquímico

Synthesis of NiFe_2O_4 from nickel recycled from spent Ni-MH batteries and its multifunctional applications as a catalyst in a photo-Fenton process and as an electrochemical pseudocapacitor

Luma Barbosa Magnago

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória
2018

Luma Barbosa Magnago

Síntese de NiFe_2O_4 a partir do níquel reciclado de baterias Ni-MH e suas aplicações multifuncionais como um catalisador em processos foto Fenton e como um pseudocapacitor eletroquímico

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 Geral de Freitas

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Fontes Lelis

**Vitória
2018**

Síntese de NiFe_2O_4 a partir do níquel reciclado de baterias Ni-MH e suas aplicações multifuncionais como um catalisador em processos foto Fenton e como um pseudocapacitor eletroquímico

Luma Barbosa Magnago

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 16/03/2018 por:

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

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

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

Prof^a. Dr^a. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Membro interno

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2018

AGRADECIMENTOS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do funcionamento de uma bateria Ni-MH (adaptado de Braganolo, 2005).....	20
Figura 2. Representação de um espinélio do tipo normal (Issa et al., 2013).....	22
Figura 3. Espécies de ferro em função do pH. As linhas verdes pontilhadas indicam a faixa ótima de pH de trabalho (2,8-3,2) para a reação Fenton (Bokare e Choi, 2014).	26
Figura 4. Esquema de reações que ocorrem no sistema foto Fenton heterogêneo (adaptado de Casbeer et al., 2012).	28
Figura 5. Fluxograma simplificado do processo de síntese das ferritas dopadas com níquel.	35
Figura 6. Difratoograma de raios X do cátodo da bateria de Ni-MH exaurida.	40
Figura 7. Curvas termogravimétricas do precursor das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	42
Figura 8. Difratoogramas de raios X das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	43
Figura 9. Espectro de energia dispersiva das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	44
Figura 10. Micrografias obtidas por MEV das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	46
Figura 11. Micrografias obtidas por MET das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	47
Figura 12. Gráfico de Pareto utilizando como catalisadores a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$	49
Figura 13. Gráfico de Pareto utilizando como catalisadores a e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	51
Figura 14. Gráfico de otimização da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função da eficiência de descoloração (Condições: 50,00 mL AM 10 mgL^{-1} , pH natural, 10 mg de $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, 3 mL de H_2O_2 , 180 minutos sob radiação solar).	52
Figura 15. Curva ajustada aos dados experimentais pelo modelo quadrático.	54

Figura 16. (a) Gráfico da eficiência de descoloração em função do tempo, (b) Soluções resultantes após 180 minutos sob radiação solar, (c) Cinética de descoloração.....	56
Figura 17. Cromatograma da solução de AM descolorida com 3 mL de H_2O_2 $0,32 \text{ molL}^{-1}$ e 10 mg de $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ após 180 minutos sob radiação solar.....	58
Figura 18. Mecanismo de degradação proposto por Wen et al. (2009).....	59
Figura 19. Voltamogramas cíclicos dos ciclos 1, 500 e 1000 das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ em $\text{KOH } 1.0 \text{ molL}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2^4 utilizando as ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$	36
Tabela 2. Níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2^4 utilizando as ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	36
Tabela 3. Tabela ANOVA.....	38
Tabela 4. Concentração dos elementos presentes no eletrodo positivo da bateria de Ni-MH.	41
Tabela 5. Concentração dos elementos presentes nas ferritas.	45
Tabela 6. Eficiência de descoloração do AM (comparação entre as ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$).	48
Tabela 7. Eficiência de descoloração do AM (comparação entre as ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$).	50
Tabela 8. Resultados ANOVA para a porcentagem de descoloração do corante AM pelo sistema foto Fenton heterogêneo com radiação solar.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LIBs – Baterias de íon Lítio

Ni-MH – Níquel hidreto-metálico

DRX – Difractometria de Raios X

EDX – Espectroscopia Dispersiva de Raios X

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

AM – Azul de Metileno

CI – Cromatografia de íons

VC – Voltametria cíclica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

DQO – Demanda Química de Oxigênio

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivativa

HAF – Hidroxoacetato férrico

ANOVA – Analysis of Variance

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

Neste trabalho, o método de co-precipitação foi utilizado para a síntese de ferritas não dopadas ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$) e dopadas com níquel a partir de reagentes comerciais ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$) e a partir do níquel reciclado de baterias de níquel hidreto-metálico (Ni-MH) exauridas ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$). A estrutura e composição das ferritas foi confirmada por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e espectrometria com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que as ferritas são formadas por partículas aglomeradas de diferentes tamanhos e formatos e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou partículas esféricas de 50 nm, aproximadamente. Ferritas são materiais multifuncionais que podem ser utilizados como catalisadores e pseudocapacitores. A propriedade catalítica das ferritas foi analisada através da descoloração do corante azul de metileno (AM) pelo processo foto Fenton heterogêneo utilizando radiação solar. O planejamento experimental apontou as ferritas na seguinte ordem referente a eficiência de descoloração do corante: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B} = \text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$. Utilizando a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, a solução do AM foi descolorida com mais de 90% de eficiência em 90 minutos. A análise por ICP OES da solução final após descoloração com a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ indicou uma concentração de $(0,00057 \pm 0,00067) \text{ mgL}^{-1}$ de íons de níquel e não detectou-se íons de ferro. As concentrações de íons de níquel e de ferro estão abaixo do recomendado pela resolução 430/2011 do CONAMA para o descarte de efluentes. $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ não transfere íons metálicos presentes em sua composição para a solução. Na solução final também foram identificados os ácidos fórmico, acético e propiônico por cromatografia de íons (CI). A propriedade pseudocapacitiva das ferritas foi analisada por voltametria cíclica (VC) e mostrou que a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ possui maior eficiência de carga (84,3%) quando comparada com as ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (65,5%) e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (57%) após 1000 ciclos. A ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ é um eficiente catalisador na degradação do corante AM e ainda pode ser utilizado como um pseudocapacitor eletroquímico.

Palavras-chave: Reciclagem. Baterias Ni-MH. Ferritas. Solar Fenton. Descoloração. Azul de metileno.

ABSTRACT

In this study, a co-precipitation method was used for the synthesis of undoped ferrites ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$) and nickel-doped ferrites from nickel reagents ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$) and from nickel recycled from spent nickel–metal hydride (Ni-MH) batteries ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$). Ferrite structure and composition were confirmed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Scanning electron microscopy (SEM) showed agglomerated particles of different sizes and shapes and the transmission electron microscopy (TEM) revealed spherical particles of 50 nm. Ferrites are a multifunctional material that can be used as a catalyst and pseudocapacitor. The catalytic properties of ferrites were analyzed by measuring the decolorization of methylene blue (MB) in a photo-Fenton process under solar radiation. The experimental design ranked ferrites in the following order of MB decolorization efficiency: $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B} = \text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$. Using $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, MB solutions were decolorized with more than 90% efficiency in 90 min. ICP-OES analyzes of the solution contained in detected concentrations of $(0.00057 \pm 0.00067) \text{ mg L}^{-1}$ of nickel ions and undetected concentration of iron ions. The concentrations of nickel and iron ions are lower than the standard effluent release concentrations indicated CONAMA resolution 430/2011. $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ ferrite does not transfer metals ions present in its composition to the solution. Analysis of the MB solution by ion chromatography after the $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ -catalyzed decolorization showed the presence of formic, acetic, and propionic acids. Pseudocapacitive properties, analyzed by cyclic voltammetry, showed that $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ have higher charge efficiency (84.3%) when compared with $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (65.5%) and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (57%) after 1000 cycles. Ferrite $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ is an efficient catalyst for MB degradation and as pseudocapacitor.

Keywords: Recycling. Ni-MH batteries. Ferrites. Solar Fenton. Decolorization. Methylene Blue.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Baterias de Ni-MH	19
2.2. Funcionamento e composição das baterias de Ni-MH	20
2.3. Estrutura e composição das ferritas	21
2.3.1. Ferritas dopadas com Ni^{2+} como catalisadores.....	22
2.4. Corantes e a problemática dos efluentes têxteis	24
2.5. Tratamento de efluentes têxteis.....	24
2.5.1. Processo Oxidativo Avançado (POA).....	25
2.5.1.1. Sistema Fenton homogêneo/foto Fenton homogêneo	25
2.5.1.2. Sistema Fenton heterogêneo/foto Fenton heterogêneo	27
2.6. Semicondutores e fotocatalise	28
2.7. Planejamento experimental	29
3. OBJETIVO	32
3.1. Objetivo geral.....	32
3.2. Objetivos específicos	32
4. METODOLOGIA	33
4.1. Síntese das ferritas não dopadas ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$) e dopadas com níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$) a partir de reagentes comerciais.....	33
4.2. Determinação da composição do cátodo de baterias Ni-MH exauridas por ICP OES.....	34
4.3. Síntese da ferrita dopada com níquel a partir da reciclagem do eletrodo positivo de baterias Ni-MH exauridas ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$)	34
4.4. Caracterização dos materiais por TG/DTG, DRX, EDX, MEV, MET e ICP OES.....	35
4.5. Etapa de triagem: planejamentos fatoriais 2^4	36

4.6 Validação do modelo proposto para a descoloração do AM.....	37
4.7. Aplicação das condições ótimas para estudo da cinética de descoloração do AM.....	38
4.8. Análise espectrométrica por ICP OES e cromatográfica da solução de AM após catálise com a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	38
4.9. Propriedades eletroquímicas das ferritas.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Caracterização do eletrodo positivo da bateria de Ni-MH por DRX e ICP OES.....	40
5.2. Caracterização dos materiais precursores das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ por TG/DTG.....	41
5.3. Caracterização das ferritas por DRX, EDX, MEV, MET e ICP OES	43
5.4. Avaliação dos fatores que influenciam no processo Fenton de degradação e escolha do catalisador	48
5.5. Otimização da concentração de peróxido de hidrogênio	52
5.6. Validação do modelo	53
5.7. Descoloração das soluções do corante AM utilizando as condições otimizadas.....	55
5.8. Análise espectrométrica por ICP OES e cromatográfica da solução de AM após catálise com a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$	58
5.9. Ferritas como pseudocapacitores.....	60
6. CONCLUSÃO	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. INTRODUÇÃO

As baterias de íon lítio (LIBs), desde a sua introdução no mercado, têm substituído as baterias de níquel hidreto-metálico (Ni-MH). No Japão, as LIBs praticamente dominaram o mercado de baterias secundárias com 65% de participação em 2011. No mesmo ano, as baterias de Ni-MH representavam apenas 22% de participação no mercado (Al-Thyabat et al., 2013). As razões para as LIBs serem mais utilizadas são vantagens, tais como: maior densidade de energia, voltagem, longevidade, baixas taxas de auto-descarga e mínimo efeito de memória (Gu et al., 2017). Com a substituição das baterias de Ni-MH pelas LIBs, vieram os problemas com relação ao descarte inapropriado desse resíduo. As baterias de Ni-MH descartadas possuem alto potencial para serem recicladas devido a presença de metais de valor agregado em sua composição (Bertuol et al., 2006; Tanabe et al., 2016). O anodo de uma bateria de Ni-MH é geralmente composto de uma liga metálica de fórmula AB_5 , onde A = La, Nd, Ce e Pr e B = Ni, Co, Mn e Al. O cátodo é composto de hidróxido de níquel impregnado em um substrato de níquel poroso (Innocenzi et al., 2017; Santos et al., 2012).

De acordo com dados fornecidos pela União Européia, 115 milhões de toneladas de baterias são colocadas no mercado todo ano (Innocenzi et al., 2017). Porém, o número de baterias disponíveis para reciclagem é pequeno quando comparado aos números da sua produção. Isto ocorre devido ao descarte inapropriado, coleta ineficiente e/ou o armazenamento após o tempo de vida da bateria. A reciclagem desses metais minimiza a disposição de resíduos no meio ambiente e ainda contribui para a redução de custo na síntese de novos materiais (Bertuol et al., 2009; Meshram et al., 2015). Trabalhos recentes relataram o uso do material reciclado a partir de baterias para a síntese de diferentes materiais, tais como: um anodo ecológico para a eletrólise da água baseado em $LiCoO_2$ (Garcia et al., 2012), um composto de oxissulfeto/oxissulfato de lantânio como um sistema de armazenamento e liberação de oxigênio (Dixini et al., 2014), $Co_3O_4/LiCoO_2$ com propriedades fotocatalíticas (Santanta et al., 2017) e ferritas (Guoxi e Yuebim, 2016; Moura et al., 2017; Xi et al., 2015; Xi et al., 2016; Xi et al., 2017; Yang et al., 2015; Yao et al., 2016).

As ferritas são óxidos de ferro que podem ser classificados de acordo com sua estrutura cristalina em: espinélio (MFe_2O_4), granada ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) e hexagonal ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$), onde M é um íon metálico divalente como Fe, Ni, Cu, Zn, Co ou Mn. As ferritas podem apresentar propriedades óticas, elétricas, magnéticas e catalíticas e são bastantes aplicadas na degradação de corantes como catalisadores heterogêneos em processos oxidativos como o processo Fenton (Al-Kahtani e Taleb, 2016; Liu et al., 2012; Moura et al., 2017; Sharma et al., 2015).

Nas reações Fenton homogêneas, os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) são formados *in situ* pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por sais contendo íons Fe^{2+} (Bokare e Choi, 2014). Esses radicais são altamente oxidantes, possuem potencial de redução igual a 2,8 V e não são seletivos. Por isso, são capazes de oxidar e degradar uma grande quantidade de compostos orgânicos (Amor et al., 2015). Nas reações do sistema Fenton heterogêneo a formação de radicais hidroxila ocorre da mesma forma que no sistema Fenton homogêneo. Porém, o catalisador é uma matriz sólida rica em ferro, como no caso das ferritas. O sistema Fenton heterogêneo apresenta as seguintes vantagens em relação ao sistema Fenton homogêneo: reduz a formação de lodo ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), a faixa de pH de trabalho é ampliada e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado em novos ciclos (Bokare e Choi, 2014). Quando os sistemas Fenton são combinados com a radiação ultravioleta (UV), a eficiência do processo aumenta devido à fotólise direta do H_2O_2 formando radicais hidroxila. Para reduzir o custo do processo, a radiação UV artificial pode ser substituída pela radiação UV solar (Dias et al., 2016). Os sistemas Fenton fazem parte dos processos oxidativos avançados mais estudados em razão da sua alta eficiência, baixo tempo de reação e fácil aplicação (Gillpavas et al., 2017).

Uma aplicação importante das ferritas dopadas com níquel é em capacitores eletroquímicos. Esses dispositivos são capazes de armazenar energia elétrica por transferência de carga na camada dupla elétrica ou através de reações de oxidação e redução do material do eletrodo. A dupla camada elétrica é formada pela adsorção (ou intercalação) de íons de um eletrólito sobre a superfície do material do eletrodo. Quando isso ocorre, o capacitor é denominado capacitor eletroquímico de dupla camada. O transporte de carga pode ocorrer através de reações de oxidação e redução nas áreas superficiais dos eletrodos do capacitor. Neste caso, o capacitor é chamado de pseudocapacitor eletroquímico.

No presente trabalho, o cátodo de baterias de Ni-MH foi reciclado e utilizado como fonte de matéria prima para a síntese de novos materiais, reduzindo assim os impactos ambientais e o custo da produção. As ferritas dopadas com níquel sintetizadas foram aplicadas como catalisadores nas reações foto Fenton heterogêneas utilizando radiação solar e como pseudocapacitores eletroquímicos. Nenhum estudo envolvendo todas essas vertentes foi encontrado na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Baterias de Ni-MH

As baterias de Ni-MH foram desenvolvidas em 1989 e comercializadas na década de 90. Em pouco tempo ganharam aceitação comercial e em 1992 representavam 43% do mercado mundial. Essas baterias são ecologicamente corretas em relação às baterias de Ni-Cd, por não possuírem cádmio em sua composição do eletrodo negativo (Bertuol et al., 2009; Dixini et al., 2014; Santos et al., 2012).

As baterias de Ni-MH são comumente usadas em telefones celulares, câmeras digitais, computadores e veículos elétricos híbridos devido às vantagens, tais como: altas taxas de carga/descarga, alta densidade de energia, ausência do efeito de memória e longo ciclo de vida (Meshram et al., 2015; Tanabe et al., 2016). Como desvantagem, essas baterias possuem altas taxas de auto-descarga (Zhu et al., 2014).

A substituição das baterias Ni-MH pelas baterias de íon-lítio veio com a necessidade de se armazenar cada vez mais energia em espaços limitados. Com isso, após seu tempo de vida útil, as baterias de Ni-MH descartadas possuem grande potencial de reciclagem devido à presença significativa de metais com alto valor agregado, como: níquel, cobalto e terras raras (Bertuol et al., 2006; Tanabe et al., 2016).

Santos et al. (2012) desenvolveram métodos de reciclagem por processos químicos e eletroquímicos para diversos metais do cátodo de baterias Ni-MH exauridas de telefones celulares. O material recuperado por precipitação química é composto por β -Ni(OH)₂, Co(OH)₂, Zn(OH)₂ e Mn₃O₄ e por precipitação eletroquímica foram identificadas as estruturas de Ni, CoO, Co(OH)₂ e Mn₃O₄.

Dixini et al. (2014) reciclaram o ânodo de baterias de Ni-MH exauridas para a síntese de oxisulfetos e oxisulfatos de La, Ce e Nd, denominados como um sistema de armazenamento e liberação de oxigênio.

Existem alguns trabalhos envolvendo reciclagem de baterias, inferindo a importância da disposição correta desse resíduo e da recuperação e reutilização de seus componentes (Barbieri et al., 2014; Carvalho et al., 2017; Freitas et al., 2007; Freitas

et al., 2010; Freitas e Garcia, 2007; Freitas e Pietre, 2004; Freitas e Rosalém, 2005; Moreira et al., 2017; Moura et al., 2017; Pegoretti et al., 2017; Santana et al., 2017).

2.2. Funcionamento e composição das baterias de Ni-MH

O material ativo no estado carregado do eletrodo positivo das baterias de Ni-MH é o óxido-hidróxido de níquel (III) e do eletrodo negativo é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga metálica. Essa liga é capaz de armazenar hidrogênio reversivelmente, absorvendo-o ou desorvendo-o quando a bateria é carregada ou descarregada, respectivamente. Como exemplos de ligas metálicas têm-se as ligas AB_5 , onde $A = \text{La, Nd, Ce, Pr}$ e $B = \text{Ni, Co, Mn, Al}$ e as ligas AB_2 , onde $A = \text{Ti, Zr}$ e $B = \text{Ni, V, Cr, Mn}$ (Santos et al., 2012; Tanabe et al., 2016). Os eletrodos positivos e negativos são isolados por separadores de polietileno, papelão ou polipropileno. O eletrólito utilizado neste tipo de bateria é uma solução de KOH, misturada com uma pequena quantidade de aditivos, tais como: LiOH (aumenta a capacidade) e celulose (Santos, 2012). O sistema eletroquímico composto pelos eletrodos, separadores, coletores de corrente e o eletrólito são recobertos por um invólucro, normalmente de aço. A Figura 1 ilustra o funcionamento de uma bateria Ni-MH.

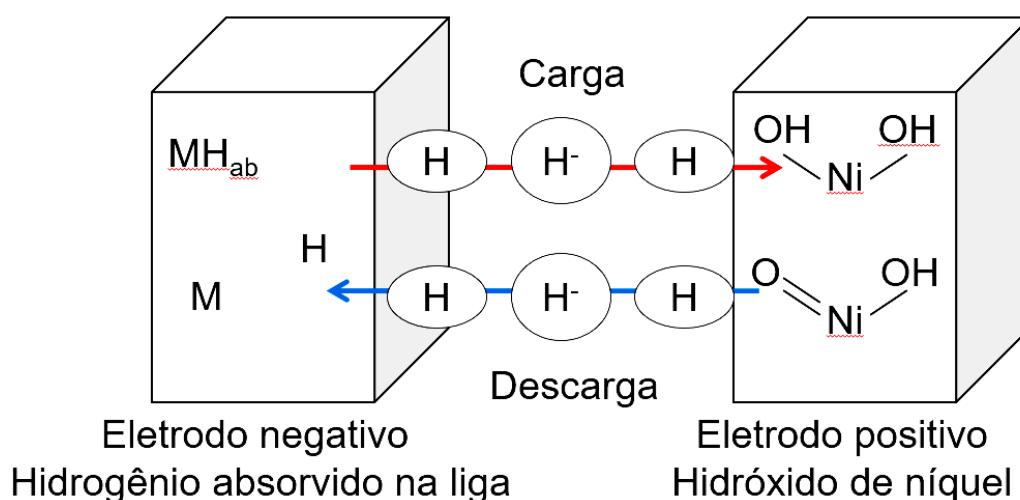
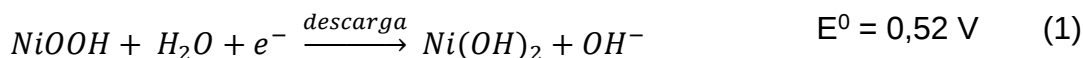
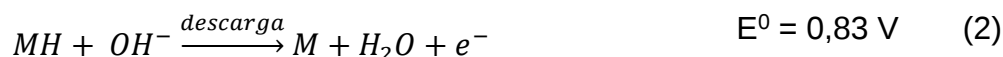


Figura 1. Esquema do funcionamento de uma bateria Ni-MH (adaptado de Braganolo, 2005).

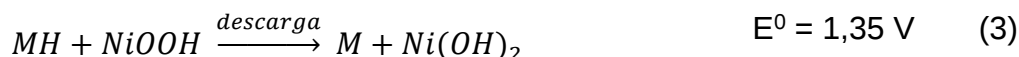
Durante a descarga, no eletrodo positivo, o óxido-hidróxido de níquel (III) é reduzido a hidróxido de níquel (II) (Equação 1).



No eletrodo negativo, o hidreto metálico MH é oxidado para regenerar a liga metálica M (Equação 2).



A reação global de descarga da bateria de Ni-MH é descrita na Equação 3. O processo pode ser revertido durante a carga (Equação 3 no sentido inverso).



2.3. Estrutura e composição das ferritas

Ferritas são óxidos de ferro que podem ser classificados de acordo com a sua estrutura cristalina em: espinélio (MFe_2O_4), granada ($M_3Fe_5O_{12}$) ou hexagonal ($MFe_{12}O_{19}$), onde M é um íon metálico divalente como Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Mn. A estrutura da ferrita do tipo espinélio recebeu esta denominação baseada no mineral espinélio, de fórmula $MgAl_2O_4$. Sua configuração é formada por uma rede cúbica de face centrada de íons oxigênio, que dão origem aos sítios de coordenação tetraédrica (A) e octaédrica [B] (Fontecha-Cámara et al., 2016; Kharisov et al., 2014). No mineral espinélio, os íons Al^{3+} ocupam os sítios octaédricos e os íons de magnésio ocupam os sítios tetraédricos. Nas ferritas do tipo espinélio normal, os íons M^{2+} ocupam os sítios (A) e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios [B]. As ferritas do tipo espinélio inverso tem metade dos íons Fe^{3+} preenchendo os sítos (A) e a outra metade ocupando os sítios [B] juntamente com os íons M^{2+} . Parte dos íons M^{2+} pode ser substituído isomorficamente por outro íon metálico divalente gerando ferritas mistas, sendo possível a obtenção de uma gama de ferritas com diferentes composições (Albuquerque et al., 2012; Fontecha-Cámara et al., 2016). A estrutura de um espinélio normal está representada na Figura 2.

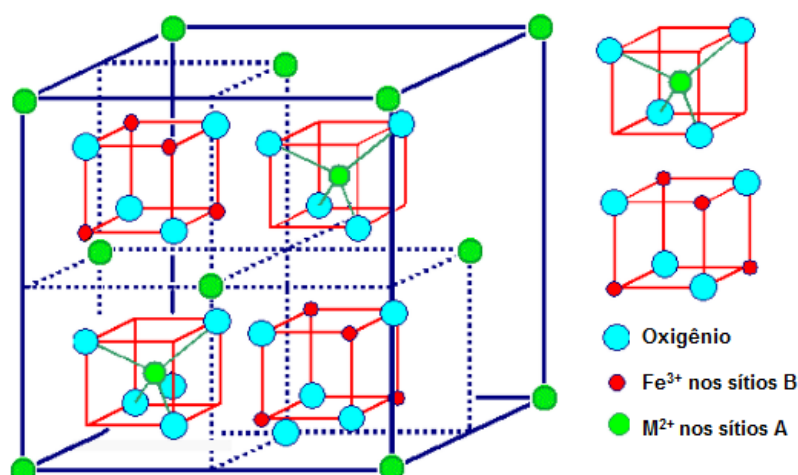


Figura 2. Representação de um espinelho do tipo normal (Issa et al., 2013).

As ferritas também podem apresentar propriedades óticas, elétricas, magnéticas ou catalíticas. De acordo com a literatura, os sítios [B] estão quase que exclusivamente expostos na superfície dos espinelhos e são, portanto, os sítios ativos responsáveis pela propriedade catalítica do material (Kurian et al., 2014; Pereira et al., 2012). Essa propriedade pode ser intensificada por modificações físicas, como a diminuição do tamanho da partícula por moagem, aumentando a área superficial do material (Albuquerque et al., 2012). Por apresentarem propriedades magnéticas, as ferritas podem ser facilmente removidas do meio reacional pela aplicação de um campo magnético (Kurian et al., 2014). Depois de separadas, as ferritas podem ser reutilizadas em outros ciclos catalíticos.

2.3.1. Ferritas dopadas com Ni^{2+} como catalisadores

As ferritas dopadas com um íon metálico divalente como $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, têm atraído a atenção de pesquisadores devido à sua atividade catalítica (Liu et al., 2012; Lu et al., 2011; Zhang et al., 2017). Recentemente, esses materiais têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos em sistemas Fenton.

Lu et al. (2011) sintetizaram diferentes ferritas dopadas com Cu, Zn, Ni ou Fe e as avaliou frente ao efeito catalítico sobre a degradação do benzeno. A ordem de eficiência de remoção do benzeno com as diferentes ferritas foi: $NiFe_2O_4 > ZnFe_2O_4 > CuFe_2O_4 > Fe_3O_4$. De acordo com o estudo, a ferrita de níquel foi considerada um material catalítico favorável na reação Fenton.

Liu et al. (2012) estudaram as propriedades catalíticas da ferrita magnética de níquel para degradação da rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) pelo sistema foto Fenton na presença de ácido oxálico. A rodamina B é um corante orgânico da classe fluoronas muito utilizado na indústria têxtil. O catalisador magnético é estável mesmo após sete ciclos, recuperável, altamente ativo e de fácil separação devido a suas propriedades magnéticas.

Zhang et al. (2017) investigaram a utilização do lodo formado no processo Fenton como uma fonte de ferro para a síntese da ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$), sendo utilizada posteriormente como catalisador no processo Fenton heterogêneo. Como resultados, a degradação do fenol foi acelerada devido à presença da ferrita magnética sintetizada, indicando excelente desempenho catalítico. O material é estável, ativo e recuperável com grande potencial na remoção de poluentes orgânicos.

O níquel presente no cátodo de baterias Ni-MH esgotadas pode ser reciclado e aplicado na síntese de novos materiais, como é o caso das ferritas dopadas com níquel. Xi et al. (2015) sintetizaram ferritas dopadas com Ni e Co usando baterias de Ni-MH e de íon-lítio esgotadas como matérias-primas e Xi et al. (2016) sintetizaram ferritas dopadas com Ni, Mn e Zn usando baterias de Ni-MH e alcalinas Zn-Mn. Análises termogravimétricas detectaram a formação da fase cristalina em temperaturas maiores que 560 °C para a ferrita dopada com Ni, Mn e Zn e em temperaturas maiores que 550 °C para a ferrita dopada com Ni e Co. Na literatura, foram encontrados apenas os dois trabalhos supracitados que reciclaram as baterias de Ni-MH para a produção de ferritas, porém nenhum deles trouxe uma aplicação para esses materiais.

No presente trabalho as ferritas dopadas com níquel serão aplicadas como catalisadores na degradação do corante têxtil azul de metileno.

2.4. Corantes e a problemática dos efluentes têxteis

O aumento do desenvolvimento da atividade industrial traz benefícios sociais, mas também provoca diversos problemas ambientais. Um deles é o descarte de efluentes tóxicos sem tratamento em corpos d'água. A geração de efluentes é inevitável no ramo têxtil, devido ao extenso volume de água consumido durante a manufatura do tecido. Diariamente, estima-se que sejam utilizados cerca de 80 a 150 litros de água para cada quilo de tecido produzido. Do volume utilizado diariamente, 88 % é descartado como efluente líquido e 12 % é perdido por evaporação, o que caracteriza essa indústria como uma das maiores em poluição e contaminação de água (Duarte et al., 2013; Leão et al., 2002).

O efluente oriundo do setor têxtil exibe forte coloração e baixo potencial de biodegradabilidade devido à presença de uma variedade de compostos como, por exemplo, corantes (Módenes et al., 2012; Santos e Boaventura, 2016).

Durante a etapa de tingimento, cerca de 1-15 % (v/v) dos corantes aplicados são perdidos devido a sua incompleta fixação ao tecido, resultando em efluentes com alta coloração. Se lançados em corpos d'água sem tratamento, esses efluentes contendo corantes dificultam a penetração de luz na água, provocam alterações em ciclos biológicos e afetam, principalmente, os processos fotossintéticos. Estudos demonstraram que alguns corantes podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Anirudhan e Ramachandran, 2015; Elmoubarki et al., 2015).

2.5. Tratamento de efluentes têxteis

O tratamento convencional para águas residuais têxteis consiste em um processo de coagulação-floculação seguido de filtração com areia. Contudo, esse tratamento só é capaz de remover os sólidos em suspensão, enquanto que os compostos orgânicos solúveis permanecem inalterados (Amor et al., 2015). Nesse trabalho é proposta a reação foto Fenton heterogênea, que faz parte dos processos oxidativos avançados, para o tratamento desses efluentes.

2.5.1. Processo Oxidativo Avançado (POA)

Os POA's baseiam-se na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes, capazes de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos e não são seletivos. Esses radicais possuem um potencial de redução de 2,8 V, superior ao de outras espécies oxidantes, como O_3 ($\Delta E^0 = 2,1 \text{ V}$), H_2O_2 ($\Delta E^0 = 1,8 \text{ V}$) e Cl_2 ($\Delta E^0 = 1,6 \text{ V}$) (Amor et al., 2015).

2.5.1.1. Sistema Fenton homogêneo / foto Fenton homogêneo

O sistema Fenton é um dos POA's mais estudados, em razão da sua alta eficiência, baixo tempo de reação e fácil aplicação (Gilpavas et al., 2017). A formação do radical hidroxila nesse sistema é feita através da reação de decomposição do H_2O_2 catalisada por sais contendo íons Fe^{2+} (Equação 4) (Bokare e Choi, 2014).



Na presença de um poluente orgânico (RH), o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio de RH para gerar um radical orgânico ($\text{R}\bullet$) (Equação 5). Esse radical, após uma série de transformações químicas, dá origem aos produtos de oxidação, como exemplificado pelas Equações 6 e 7 (Bokare e Choi, 2014).



Como o radical hidroxila não é seletivo e apresenta alta reatividade ($k > 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), vários processos competitivos começam a acontecer paralelamente às reações de degradação do poluente, diminuindo a eficiência do sistema Fenton. Essas reações prejudiciais são exemplificadas pelas Equações 8, 9 e 10 (Bokare e Choi, 2014).





Em pH menores que 2,8, os íons H^+ sequestram os radicais $\bullet\text{OH}$ para formar H_2O e em pH maiores que 3,2, os íons Fe^{3+} formam lodo composto de hidróxido de ferro (Bokare e Choi, 2014). Portanto, de acordo com Wang et al. (2017), no sistema Fenton é indispensável um controle rígido do pH, que normalmente encontra-se no intervalo entre 2 e 4. Na Figura 3 representa-se a dependência das espécies Fe^{2+} , Fe^{3+} e hidróxidos férricos em função do pH.

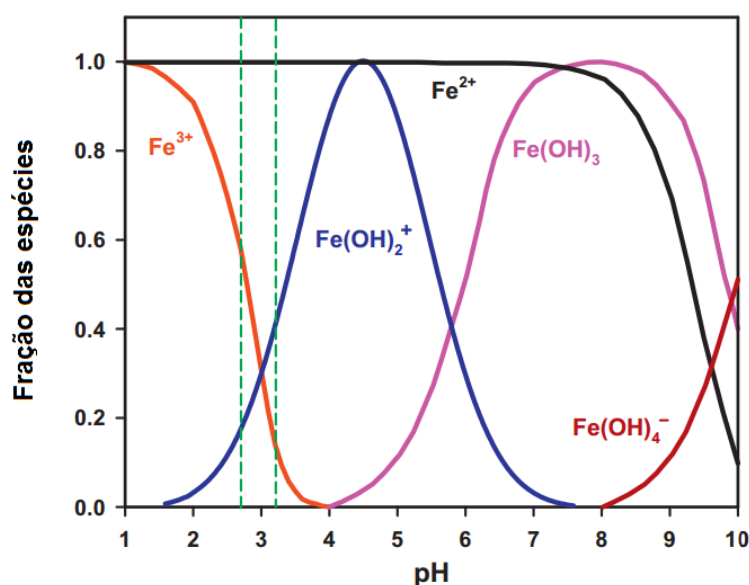


Figura 3. Espécies de ferro em função do pH. As linhas verdes pontilhadas indicam a faixa ótima de pH de trabalho (2,8-3,2) para a reação Fenton (Bokare e Choi, 2014).

A produção do radical hidroxila pode ser aumentada quando o sistema Fenton é combinado com a radiação ultravioleta (UV). A eficiência dessa reação deve-se principalmente à fotorredução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 11). Os íons Fe^{2+} podem reagir com outra molécula de H_2O_2 dando origem a um novo ciclo de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (Equação 4). A presença da radiação UV também ocasiona a fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 12) (Dias et al., 2016; Gilpavas et al., 2017).

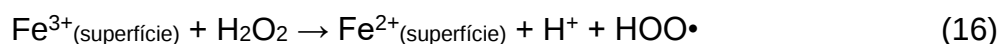
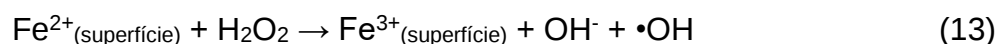


2.5.1.2. Sistema Fenton heterogêneo /foto Fenton heterogêneo

O sistema Fenton heterogêneo faz uso de um catalisador sólido rico em ferro. As vantagens desse sistema em reação ao homogêneo são a expansão da faixa de pH de trabalho, a redução de formação de lodo ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e a reutilização do catalisador em outros ciclos (Bokare e Choi, 2014). No Fenton homogêneo, o Fe^{2+} presente em solução deve ser removido antes do descarte do efluente. Pois, de acordo com a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), a concentração de ferro permitida em efluentes para emissão é de até 15 mgL^{-1} . No sistema Fenton heterogêneo a remoção do ferro ao final do processo é facilitada utilizando um processo de filtração ou um campo magnético, como um ímã, caso o catalisador apresente propriedades magnéticas.

Os processos Fenton homogêneo ou heterogêneo podem ser realizados com ou sem a presença de radiação UV. Na presença de radiação UV, a dosagem de peróxido de hidrogênio pode ser diminuída sem que haja interferência na eficiência final do processo. Para reduzir o custo, a radiação UV artificial pode ser substituída pela radiação UV solar (Dias et al., 2016).

Os mecanismos de reação no sistema foto Fenton heterogêneo são similares ao sistema foto Fenton homogêneo. A única diferença é que agora a oxidação do poluente ocorre na superfície do catalisador. Algumas das reações que acontecem no processo Fenton/foto Fenton heterogêneo estão representadas pelas Equações 13 à 17 (Dias et al., 2016).



2.6. Semicondutores e fotocatalíse

As ferritas são óxidos semicondutores e podem ser aplicadas em reações fotocatalíticas, sendo também chamadas de fotocatalisadores (Tokode et al., 2016). A Figura 4 apresenta um esquema das reações que ocorrem quando um fotocatalisador absorve luz. Com a irradiação luminosa, um elétron (e^-) é transferido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando um buraco (h^+) na BC. A quantidade de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de band gap (Casbeer et al., 2012). Essa energia é responsável pela condutividade elétrica do semicondutor (Tokode et al., 2016). Quando em meio aquoso, moléculas de H_2O e íons ^-OH reagem com o h^+ fotogerado para formar os radicais $\bullet OH$ que oxidam e degradam o poluente. A geração de radicais $\bullet OH$ também pode acontecer pela redução do O_2 presente na água formando $\bullet O_2$, o qual reage com H^+ para formar $\bullet OOH$, que rapidamente se decompõe em $\bullet OH$ (Casbeer et al., 2012). A eficiência da atividade fotocatalítica está diretamente relacionada com impurezas e defeitos presentes na superfície do catalisador. Aumentando esses defeitos, o número de sítios ativos também é aumentado (Liu et al., 2012).

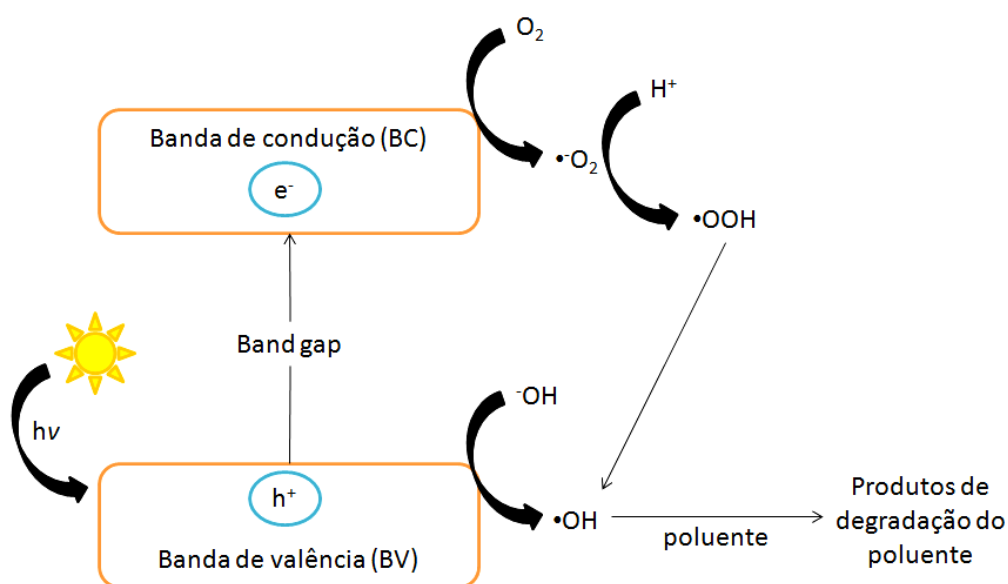


Figura 4. Esquema de reações que ocorrem no sistema foto Fenton heterogêneo (adaptado de Casbeer et al., 2012).

Anchieta et al. (2015) avaliaram a propriedade catalítica da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) na reação foto Fenton. A radiação UV utilizada foi proveniente de uma lâmpada fluorescente (85 W, Philips). A descoloração de 50 mL do corante vermelho procion (65 mgL^{-1}), um corante têxtil, chegou a 100% de eficiência em 40 minutos (mais o tempo para o equilíbrio de adsorção entre a solução e o catalisador). Esse resultado foi obtido com as seguintes condições: pH 3, 0,1 mL de H_2O_2 10 molL^{-1} e 25 mg da ZnFe_2O_4 .

Moura et al. (2017) sintetizaram a ferrita CoFe_2O_4 com o cobalto reciclado a partir de baterias de íon lítio. A ferrita foi aplicada como catalisador na reação foto Fenton heterogênea na descoloração do corante têxtil azul de metileno. Para a verificação das condições ótimas de catálise foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 . Os resultados foram: pH 3, 30 mg da CoFe_2O_4 , 8 mL de H_2O_2 73% (v/v). Nessas condições, 17 mL da solução do corante ($4,8 \text{ mgL}^{-1}$) foram degradados com 87,7% de eficiência em 420 minutos utilizando radiação artificial (20 W, Philips).

Assim como os trabalhos supracitados, existem diversos trabalhos que já aplicaram ferritas como catalisadores nas reações foto Fenton heterogêneas utilizando radiação UV artificial (Cai et al., 2016; Guo et al., 2017; Sundararajan et al., 2017; Valero-Luna et al., 2016). Mas ainda são escassos os trabalhos que utilizam a radiação solar. Há apenas 3 anos, Soltani e Entezari et al. (2014), por exemplo, foram os primeiros a aplicar o sistema Fenton solar na degradação heterogênea de compostos fenólicos.

2.7. Planejamento experimental

O planejamento experimental é baseado em princípios estatísticos e seu uso tem como principal objetivo a extração do máximo de informação útil sobre o sistema estudado utilizando um número mínimo de experimentos. Reduzindo o número de experimentos, também é reduzido o custo e o tempo total do processo (Elhalil et al., 2016).

No planejamento de um experimento qualquer se deve decidir:

- Os fatores/variáveis de interesse;

- As respostas de interesse;
- O objetivo pretendido, pois objetivos diferentes necessitam de planejamentos diferentes;
- Escolher um planejamento apropriado.

Quando se deseja identificar os fatores que apresentam maior efeito ou importância sobre a resposta estudada, opta-se pelo planejamento fatorial completo. Nessa etapa, chamada de triagem, é necessário identificar as variáveis que serão testadas e quais são os níveis mais indicados para cada uma delas. Na triagem, deve ser feita uma pesquisa das variáveis e dos níveis em referências bibliográficas apropriadas (Pereira Filho, 2015). No planejamento fatorial completo são selecionadas de dois a quatro variáveis testadas em dois níveis. Por exemplo, se três variáveis são testadas em dois níveis, serão realizados $2^3 = 8$ experimentos, ou seja, $2^k = \text{número de experimentos}$, onde k representa o número de variáveis. Quando as variáveis são muitas, planejamentos fatoriais fracionários podem ser utilizados para diminuir o número de experimentos (Pereira Filho, 2015). Planejamento de dois níveis é apenas a etapa inicial de observação. Experimentos com números maiores de níveis permitem conhecer melhor a superfície de resposta. Nessa etapa de otimização, são propostos modelos empíricos locais que correlacionam as variáveis mais importantes com a resposta estudada (Neto et al., 2010). Pode-se verificar a validação do modelo obtido na otimização através do estudo da ANOVA (Analysis of variance) onde o modelo deve apresentar uma boa regressão e ajuste adequado (Neto et al., 2010).

Poucos são os trabalhos encontrados na literatura que utilizam o planejamento de experimentos para a otimização das condições do sistema Fenton/foto Fenton homogêneo. Ay et al. (2009) estudaram a oxidação do corante azóico, vermelho direto 28, pelo tratamento foto Fenton. As variáveis estudadas foram as concentrações de corante, peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos. Em uma mesma concentração de corante, a remoção de cor aumentou com o aumento das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} . Maiores concentrações de corante exigiram maiores concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} para que se atingisse uma completa descoloração do corante vermelho direto 28. Uma eficiência de 100% de descoloração foi obtida utilizando 20 mL do corante (250 mgL^{-1}), 715 mgL^{-1} de H_2O_2 e 71 mgL^{-1} de Fe^{2+} em

pH = 3. O coeficiente de correlação para o modelo (R^2) foi de 0,98, indicando bom ajuste dos dados ao modelo.

Torrades et al. (2011) otimizaram a degradação do licor preto, um efluente proveniente da indústria de celulose e papel, usando a reação Fenton. As variáveis estudadas foram as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} e a temperatura. Dentre as três respostas observadas, uma foi a redução da demanda química de oxigênio (DQO), com valor inicial de 628 mgL^{-1} de O_2 , em pH 3. As condições ótimas foram $H_2O_2 = 44,1 \text{ mmolL}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 4,655 \text{ mmolL}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$. Em 90 minutos do tratamento, a DQO teve uma redução de 94,8%. O coeficiente de correlação para o modelo (R^2) foi de 0,954.

Torrades e García-Montaña (2014) otimizaram a degradação de efluentes reais da indústria têxtil por meio de reação Fenton e foto Fenton. As variáveis independentes para a otimização foram: temperatura, concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 . A degradação foi acompanhada em termos de redução da DQO. Os coeficientes de correlação para o modelo (R^2) foram 0,985 e 0,990 para os tratamentos Fenton e foto-Fenton, respectivamente. As condições ótimas a pH = 3 foram: $T = 298 \text{ K}$, $[H_2O_2] = 73,5 \text{ mmolL}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 1,79 \text{ mmolL}^{-1}$. Nessas condições, em 120 minutos, o efluente com DQO = 1705 mgL^{-1} de O_2 , reduziu em 62,9% e 76,3% após os tratamentos Fenton e foto Fenton, respectivamente.

Quando se diz respeito à utilização do planejamento de experimentos para o estudo da reação foto Fenton heterogênea, apenas o trabalho de Moura et al. (2017) é encontrado na literatura. Porém, os autores não propõem um modelo que represente os dados experimentais. No presente trabalho, as baterias de Ni-MH serão recicladas e utilizadas como fonte de matéria prima para a síntese de novos materiais, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais e o custo da produção. As ferritas dopadas com níquel sintetizadas serão aplicadas como catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo utilizando radiação solar na degradação do corante azul de metileno. A eficiência de degradação será otimizada através do planejamento de experimentos. O modelo para o ajuste dos dados será testado e validado. Nenhum estudo envolvendo todas essas vertentes foi encontrado na literatura.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo geral a reciclagem do cátodo de baterias de Ni-MH com a sua utilização como fonte de matéria prima para a síntese de ferritas, que são um tipo de material multifuncional podendo ser aplicada como catalisadores em reações de descoloração de corante pelo processo foto Fenton com radiação solar e como pseudocapacitores eletroquímicos.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar ferritas não dopadas ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$) e dopadas com níquel a partir de reagentes comerciais ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$) e a partir da reciclagem do cátodo de baterias Ni-MH exauridas ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$);
- Caracterizar os materiais precursores das ferritas por TG/DTG;
- Caracterizar as ferritas por DRX, EDX, ICP OES, MEV e MET;
- Utilizar o planejamento experimental para a otimização da descoloração do corante azul de metileno;
- Determinar a constante de velocidade e a ordem da reação cinética de descoloração do corante;
- Analisar a solução do corante após a descolorações por CI e ICP OES;
- Avaliar a aplicação das ferritas como pseudocapacitores eletroquímicos.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das ferritas não dopadas ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$) e dopadas com níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$) a partir de reagentes comerciais

As ferritas foram sintetizadas de acordo com o método de co-precipitação adaptado de Lelis et al. (2003). Dissolveu-se 0,13 mols (35,00 g) de cloreto de ferro III hexahidratado P.A. (Dinâmica, Brasil) em 300 mL de água ultrapura para a síntese do material precursor da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio P.A. (Dinâmica, Brasil) com fluxo constante de $0,5 \text{ mLmin}^{-1}$ até a precipitação do hidróxido de ferro III. Após a formação do precipitado de hidróxido de ferro III, a mistura foi centrifugada a 2500 rpm por 5 minutos em uma centrífuga para tubos microprocessada Q222TM204 (Quimis, Brasil), e descartado o sobrenadante. O precipitado de hidróxido de ferro III era lavado 6 vezes com acetato de amônio P.A. (Neon, Brasil) $1,3 \text{ molL}^{-1}$, ocorrendo a formação do hidroxacetato férrico (HAF). Em seguida, o precipitado foi seco na estufa 404/D (Nova Ética, Brasil) a 80°C por 24 horas, pulverizado e homogeneizado.

O material precursor da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ foi obtido pela dissolução de 85 mmol (23,00 g) de cloreto de ferro III hexahidratado e 43 mmol (12,40 g) de nitrato de níquel hexahidratado P.A. (Vetec, Brasil) em 300 mL de água ultrapura. O restante do procedimento foi o mesmo adotado para a síntese do material precursor da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$.

Os materiais precursores foram calcinados à 450°C por 2 horas em um forno modelo LF00212 (JUNG, Brasil). Após esse tempo, os materiais eram lavados com cloreto de potássio (Synth, Brasil) $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e álcool etílico (Quimesp, Brasil) 96 % (v/v) e secos novamente em estufa a 80°C por 24 horas.

4.2. Procedimento para a determinação da composição do cátodo de baterias Ni-MH exauridas por ICP OES

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que recuperaram os metais presentes em baterias de Ni-MH pela dissolução da bateria como um todo (Bertuol et al., 2009; Li et al., 2009; Rabah et al., 2008; Rodrigues e Mansur, 2010). Porém, de acordo com Larsson et al. (2013), do ponto de vista de sustentabilidade e otimização, pode ser mais eficiente tratar os componentes da bateria separadamente. Portanto, as baterias exauridas de Ni-MH da marca Energizer® com potencial de 1,2 V foram desmontadas manualmente e seus componentes separados em cátodo, ânodo, coletor de corrente, separador e invólucro. Para determinação e quantificação dos cátions presentes no eletrodo positivo da bateria adicionou-se em três béqueres de teflon aproximadamente 0,1 g do cátodo e 10 mL de ácido nítrico P.A. (Vetec, Brasil) 65 % (v/v), previamente sub destilado. Para comparação preparou-se solução apenas com o ácido nítrico. Após 2 horas de aquecimento, em banho de areia, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100,00 mL e aferidos até a marca. As soluções resultantes eram analisadas ICP OES nas condições descritas no item 4.4. em um equipamento Optima 7000 DV (PerkinElmer, EUA). Os parâmetros utilizados no espectrômetro foram potência do gerador de radiofrequência de 1300 W, vazão do gás de nebulização de 0,8 Lmin⁻¹, vazão do gás auxiliar de 0,2 Lmin⁻¹, vazão do gás de plasma de 15,0 Lmin⁻¹, taxa de aspiração da amostra de 1,50 mLmin⁻¹ e tocha na configuração axial. As linhas espectrais utilizadas foram Al 396.153, Co 238.892, La 398.852, Mn 257.610, Ni 231.604 and Zn 213.857.

4.3. Síntese da ferrita dopada com níquel a partir da reciclagem do eletrodo positivo de baterias de Ni-MH exauridas (NiFe₂O₄-B)

Determinada a porcentagem do níquel presente no cátodo da bateria por ICP OES, pesou-se 5,27 g desse material e adicionou-se a um béquer com 40 mL de ácido nítrico 1:1 e colocou-se o béquer contendo o material do cátodo dissolvido em ácido nítrico sobre uma chapa aquecedora à 150 °C. Após completa secagem, adicionou-se 50 mL de água. Essa solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo, para retirar o grafite insolúvel. O filtrado foi adicionado à 250 mL de água juntamente com

85 mmol (23,00 g) de cloreto de ferro III hexahidratado para obtenção do precursor da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$. O restante do procedimento era igual ao da síntese dos materiais precursores das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$. A rota de síntese das ferritas não dopadas e dopadas com níquel está representada na Figura 5.

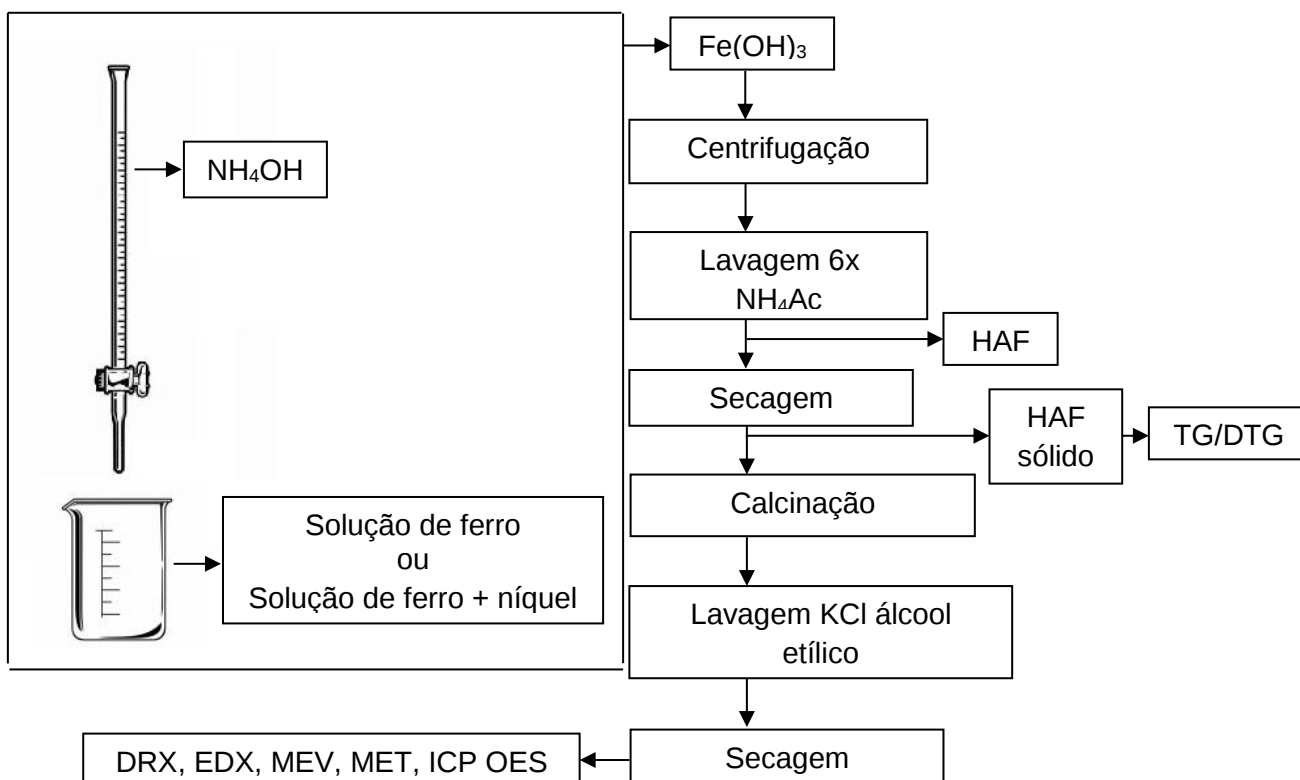


Figura 5. Fluxograma simplificado do processo de síntese das ferritas dopadas com níquel.

4.4. Caracterização dos materiais por TG/DTG, DRX, EDX, MEV, MET e ICP OES

Os materiais precursores foram analisados por termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) no equipamento SDT Q600 (TA Instruments, EUA) em atmosfera de ar com fluxo de 50 mLmin^{-1} e rampa de $10 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As ferritas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) no equipamento D8 DISCOVER (Bruker, EUA) com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,540598 \text{ \AA}$, no ângulo de varredura 2θ variando de 10 à 90° com velocidade de $1 \text{ }^{\circ}\text{min}^{-1}$. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento SUPERSCAN SSX-550 (Shimadzu, Japão) com AccV de $25,0 \text{ kV}$ e Probe $4,0$. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no equipamento JEM 1400 120 kV (JEOL, Japan) com

filamento de hexaboreto de lantânio (LaB6). A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi realizada em um equipamento Optima 7000 DV (PerkinElmer, EUA). Os parâmetros utilizados no espectrômetro foram potência do gerador de radiofrequência de 1300 W, vazão do gás de nebulização de 0,8 Lmin⁻¹, vazão do gás auxiliar de 0,2 Lmin⁻¹, vazão do gás de plasma de 15,0 Lmin⁻¹, taxa de aspiração da amostra de 1,50 mLmin⁻¹ e tocha na configuração axial. As linhas espectrais utilizadas foram Al 396.153, Co 238.892, La 398.852, Mn 257.610, Ni 231.604 and Zn 213.857.

4.5. Etapa de triagem: planejamentos fatoriais 2⁴

As variáveis estudadas para avaliar a degradação de 50,00 mL de solução do corante azul de metileno (AM) 10 mgL⁻¹ foram: pH do meio, concentração de peróxido de hidrogênio ([H₂O₂]), massa de catalisador (Cat_{massa}) e tipo de catalisador (Cat_{tipo}). Os níveis de cada fator estudados são apresentados na Tabela 1. Eles foram codificados como -1 (baixo) e +1 (alto). Um planejamento fatorial 2⁴ com as ferritas NiFe₂O₄-R e NiFe₂O₄-B (Tabela 2) também foi realizado.

Tabela 1. Níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2⁴ utilizando as ferritas Fe₂O₃/Fe₃O₄-R e NiFe₂O₄-R.

Fatores	(-1)	(+1)
pH	3	10
[H ₂ O ₂] (molL ⁻¹)	0,050	0,50
Cat _{massa} (mg)	10	20
Cat _{tipo}	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ -R	NiFe ₂ O ₄ -R

Foram utilizados 3 mL de H₂O₂ nas respectivas concentrações.

Tabela 2. Níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2⁴ utilizando as ferritas NiFe₂O₄-R e NiFe₂O₄-B.

Fatores	(-1)	(+1)
pH	3	10
[H ₂ O ₂] (molL ⁻¹)	0,050	0,50
Cat _{massa} (mg)	10	20
Cat _{tipo}	NiFe ₂ O ₄ -R	NiFe ₂ O ₄ -B

Foram utilizados 3 mL de H₂O₂ nas respectivas concentrações.

As análises das soluções de AM depois de submetidas as condições descritas nas Tabelas 1 e 2 eram realizadas, após 180 minutos sob radiação solar, em um espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach, EUA) no comprimento de onda de 665 nm. Os valores de absorbância foram convertidos em concentração utilizando a relação obtida através da construção de uma curva de calibração do corante ($y = 0,0083 + 0,1923x$), onde y é a absorbância e x é a concentração do corante. A eficiência de descoloração (E_{desc}) fora calculada utilizando a Equação 18,

$$E_{desc} = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} \right) \times 100\% \quad (18)$$

onde, C_0 e C_F são as concentrações iniciais e finais do corante, respectivamente. Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa Statistica 11.0 versão demonstração.

4.6 Validação do modelo proposto para a descoloração do AM

A $[H_2O_2]$, identificada como única significativa, foi testada em dez níveis diferentes que variaram de 0,046 até 0,46 molL⁻¹ para avaliar a degradação de 50,00 mL de solução do corante AM 10 mgL⁻¹ em pH 3 e com 10 mg da NiFe₂O₄-B. A resposta monitorada era a porcentagem de degradação após 180 minutos sob radiação solar utilizando o espectrofotômetro UV-Vis.

Os resultados da porcentagem de degradação foram ajustados pelo modelo quadrático descrito pela Equação 19,

$$\%_{deg} = b_0 + b_1[H_2O_2] + b_2[H_2O_2]^2 \quad (19)$$

onde b_0 , b_1 e b_2 são os coeficientes do modelo.

O modelo foi validado através de uma análise de variância para a construção da tabela ANOVA (*Analysis of Variance*), como mostrada na Tabela 3.

Tabela 3. Tabela ANOVA

Parâmetro	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQR = \frac{SQR}{p-1}$
Resíduo	$SQres = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQres = \frac{SQres}{n-p}$
Total	$SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	n-1	

$\hat{y}_i$ = resposta prevista, $\bar{y}$ = média das respostas experimentais, y_i = resposta experimental, p = número de coeficientes, n = número de experimentos.

4.7. Aplicação das condições ótimas para estudo da cinética de descoloração do AM

Com as condições ótimas de pH, $[H_2O_2]$, Cat_{massa} e Cat_{tipo} , a cinética de descoloração foi avaliada utilizando 50,00 mL do AM 10 mgL^{-1} em pH 5,8. Para isso, eram utilizados quatro béqueres de 100 mL contendo {a} AM, {b} AM + 10 mg $NiFe_2O_4$ -B, {c} AM + 3 mL de H_2O_2 $0,32 \text{ molL}^{-1}$, {d} AM + 3 mL de H_2O_2 $0,32 \text{ molL}^{-1}$ + 10 mg $NiFe_2O_4$ -B. Os béqueres contendo as soluções permaneceram sob radiação solar e em tempos pré-determinados as soluções eram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

4.8. Análise espectrométrica por ICP OES e cromatográfica de íons da solução de AM após catálise com a ferrita $NiFe_2O_4$ -B

Após os 180 minutos de reação, a solução contida no béquer {d} do item 4.7 foi analisada em um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para verificar se os metais presentes na ferrita $NiFe_2O_4$ -B (Fe e Ni) passaram para a solução. Também foram realizadas análises em um cromatógrafo de íons 881 IC Compact Pro (Metrohm, Suíça) com detecção de condutividade para verificar a composição da solução após a catálise. Construíram-se curvas de calibração para cada ácido analisado: fórmico, acético e propiônico.

Após as análises, os resultados foram processados pelo software MagIC Net da Metrohm.

4.9. Propriedades eletroquímicas das ferritas

Os eletrodos compósitos eram preparados a partir de uma mistura contendo a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ ou $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ ou $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, negro de fumo e fluoreto de polivinilideno (Aldrich, PA) na proporção de 85:10:5 m/m/m, A mistura era dispersa em n-metilpirrolidona, formando uma pasta. Aplicava-se a pasta sobre um substrato de Ni ($0,5 \text{ cm}^2$) através de gotejamento e com o auxílio de uma seringa. Em seguida, aqueciam-se os eletrodos a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos e mantidos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Os eletrodos foram analisados por voltametria cíclica (VC) com um potencial inicial de 0,2 V, potencial máximo de 0,5 V e uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} . Utilizou-se uma solução $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de KOH como eletrólito e Hg/HgO e platina com uma área de $3,0 \text{ cm}^2$ como eletrodos de referência e contra eletrodo, respectivamente.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas sem agitação e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N com módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do eletrodo positivo da bateria de Ni-MH por DRX e ICP OES

Com a técnica de DRX e com o auxílio das fichas cristalográficas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), foi possível identificar picos de Ni [JCPDS 4-850] e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [JCPDS 1-1047] (Figura 6). Este resultado é consistente já que o cátodo da bateria de Ni-MH normalmente é constituído pelo material precursor de hidróxido de níquel impregnado em um substrato de níquel poroso (Santos et al., 2012) e é semelhante aos trabalhos de Tenório e Espinosa (2002) e Petranikova et al. (2017).

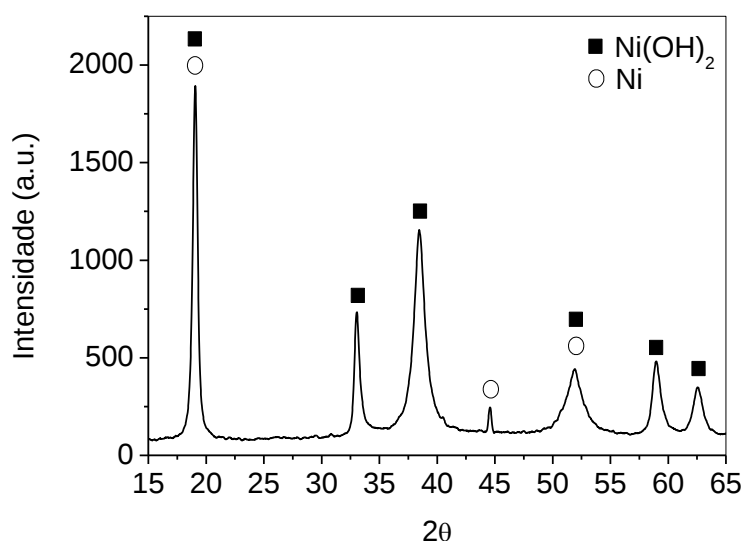


Figura 6. Difratograma de raios X do cátodo da bateria de Ni-MH exaurida.

A técnica de ICP OES foi utilizada para determinar as concentrações de alguns dos elementos presentes no eletrodo positivo da bateria de Ni-MH que não foram identificados pelo DRX. A Tabela 4 apresenta as concentrações de níquel, zinco, cobalto, alumínio, lantânio e manganês. O níquel é o elemento predominante no cátodo, pois está presente no substrato e na forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no estado descarregado. Cobalto e zinco, em pequenas quantidades, também estão presentes para melhorar a capacidade do eletrodo positivo da bateria de Ni-MH. O ânodo das baterias de Ni-MH é geralmente constituído por uma liga metálica do tipo AB_5 onde, $\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e $\text{B} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ e Al (Dixini et al., 2014). Portanto, pode ter ocorrido contaminação do cátodo por metais contidos no ânodo durante o

desmantelamento e separação dos componentes da bateria. Por isso, alumínio, lantânio e manganês são detectados em baixas concentrações nas soluções de dissolução do cátodo da bateria de Ni-MH.

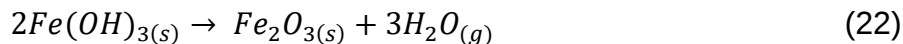
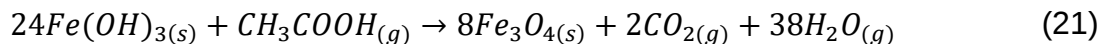
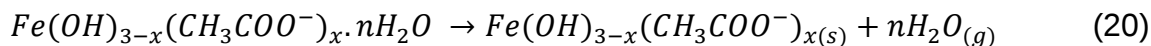
Tabela 4. Concentração dos elementos presentes no eletrodo positivo da bateria de Ni-MH.

Elemento	Concentração % (m/m)
Ni	47,54 ± 0,86
Zn	2,970 ± 0,068
Co	2,257 ± 0,047
Al	0,1526 ± 0,0017
La	0,0037 ± 0,0007
Mn	0,0097 ± 0,0002

5.2. Caracterização dos materiais precursores das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ por TG/DTG

Análises por TG/DTG permitem acompanhar a decomposição térmica dos materiais e auxiliam no conhecimento da temperatura ideal de conversão do material precursor em ferritas não dopadas e dopadas com níquel. As curvas termogravimétricas dos materiais precursores de cada ferrita estão dispostas na Figura 7. Em todos os casos observa-se a presença de três derivadas indicando três perdas de massa.

A partir da curva de TG da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (Figura 7a) observa-se a primeira diminuição de massa de 27,46 % na faixa de 25-100 °C correspondente à perda de moléculas de água adsorvidas (Equação 20). Entre 100-240 °C e entre 240-390 °C há uma redução de massa de 35,13 % m/m e de 32,47 % m/m, respectivamente. Ambas as perdas de massa estão relacionadas às reações de decomposição térmica do hidroxacetato férrico. A Equação 21 apresenta a reação simplificada do processo. Na reação de oxidação da Equação 21, o acetato é convertido em CO_2 e H_2O . A atmosfera redutora de CO_2 criada é importante para a formação da fase cristalina. Na reação de redução da Equação 21, parte de íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} com possível formação de magnetita (Fe_3O_4). A hematita (Fe_2O_3) também pode ser formada no processo (Equação 22).



Para a ferrita $NiFe_2O_4$ -R, na curva de TG (Figura 7b) ocorre a primeira perda de massa de 21,78 % m/m no intervalo de temperatura de 25-100 °C, a segunda de 40,52 % m/m na faixa de 100-240 °C e a terceira de 33,55 % m/m na faixa de 270-340 °C. Nos mesmos intervalos de temperatura, na curva de TG da ferrita $NiFe_2O_4$ -B (Figura 7c) ocorrem perdas de massa de 26,45 % m/m, 32,50 % m/m e 33,08 % m/m, respectivamente. Em temperaturas maiores que 400 °C, nenhum dos materiais sofre mais alterações em sua estrutura.

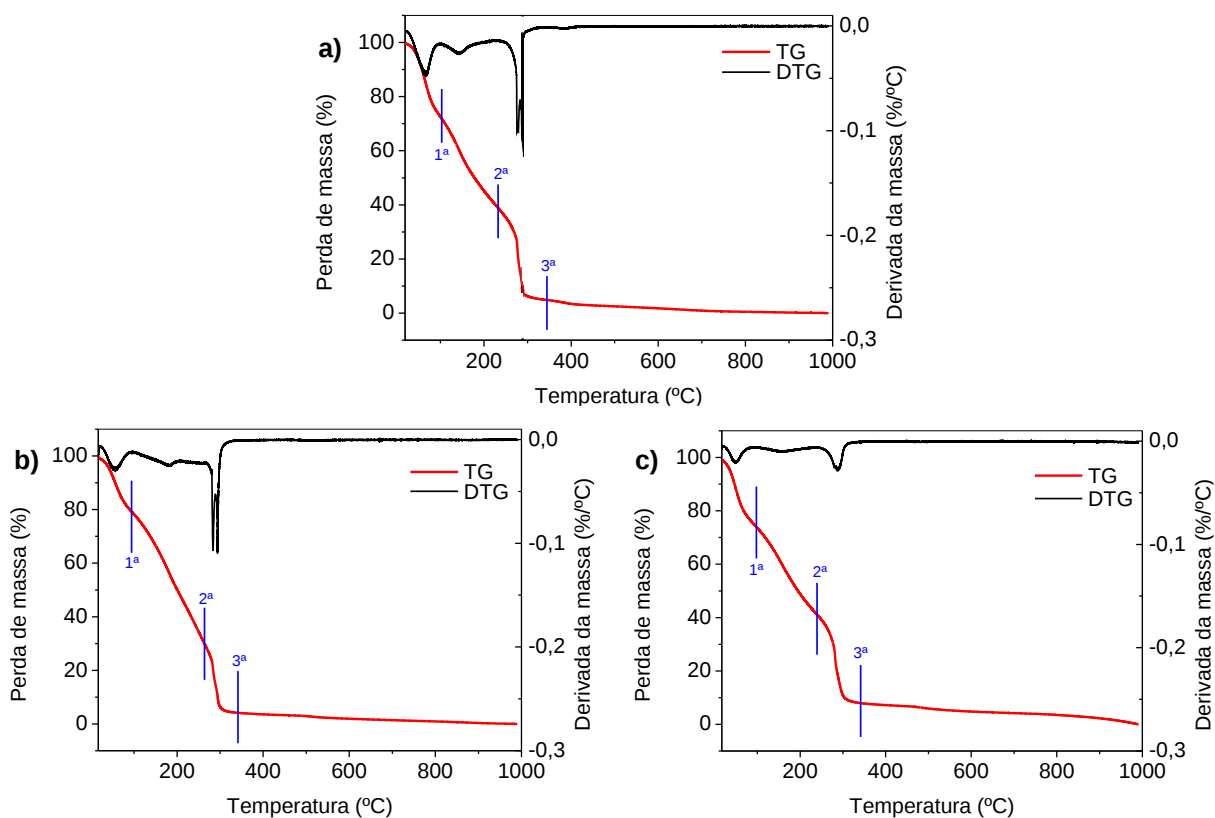


Figura 7. Curvas termogravimétricas do precursor das ferritas (a) Fe_2O_3/Fe_3O_4 -R, (b) $NiFe_2O_4$ -R e (c) $NiFe_2O_4$ -B.

5.3. Caracterização das ferritas por DRX, EDX, MEV, MET e ICP OES

A Figura 8 representa os difratogramas das três ferritas sintetizadas. Com o auxílio das fichas cristalográficas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), é possível identificar picos relativos à hematita Fe_2O_3 [JCPDS 33-664] com reflexões (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) e (300) e à magnetita Fe_3O_4 [JCPDS 19-629] com reflexões (311), (440), (511) nos três difratogramas (Ren et al., 2017).

Os picos presentes no difratograma da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (Figura 8a) são semelhantes aos picos do difratograma da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ (Figura 8b e 8c), dificultando a identificação do níquel na ferrita. Isso ocorre, pois, o raio iônico do Ni^{2+} é próximo do raio iônico do Fe^{2+} , 0,69 Å e 0,74 Å, respectivamente (Huang e Matijević, 1996). Dessa forma, outras técnicas são necessárias para caracterizar o material.

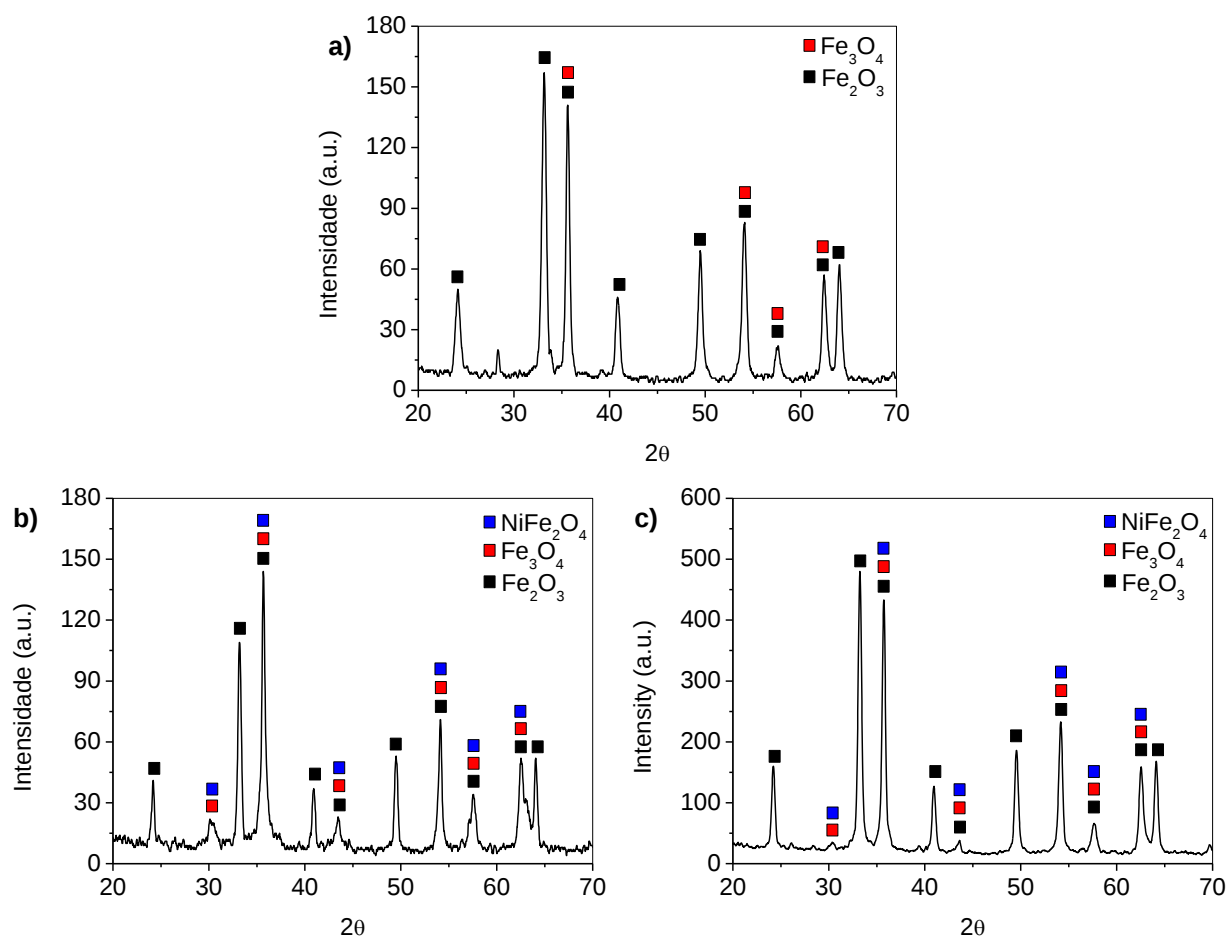


Figura 8. Difratogramas de raios X das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi utilizada para obtenção de informações sobre a composição das ferritas. A partir do espectro da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (Figura 9a) percebe-se que apenas ferro e oxigênio estão presentes no material. O pico de carbono é proveniente da fita de carbono utilizada na metalização da amostra. Como essa metalização é feita com ouro, o pico desse elemento também aparece no espectro. Os espectros da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (Figura 9b) e da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ (Figura 9c) apresentaram o pico do níquel, sugerindo que esse elemento foi incorporado à superfície das ferritas dopadas com níquel. Os picos do ferro, oxigênio, carbono e ouro permanecem presentes. No espectro da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ não foi identificado nenhum pico de elementos contaminantes provenientes da bateria de Ni-MH.

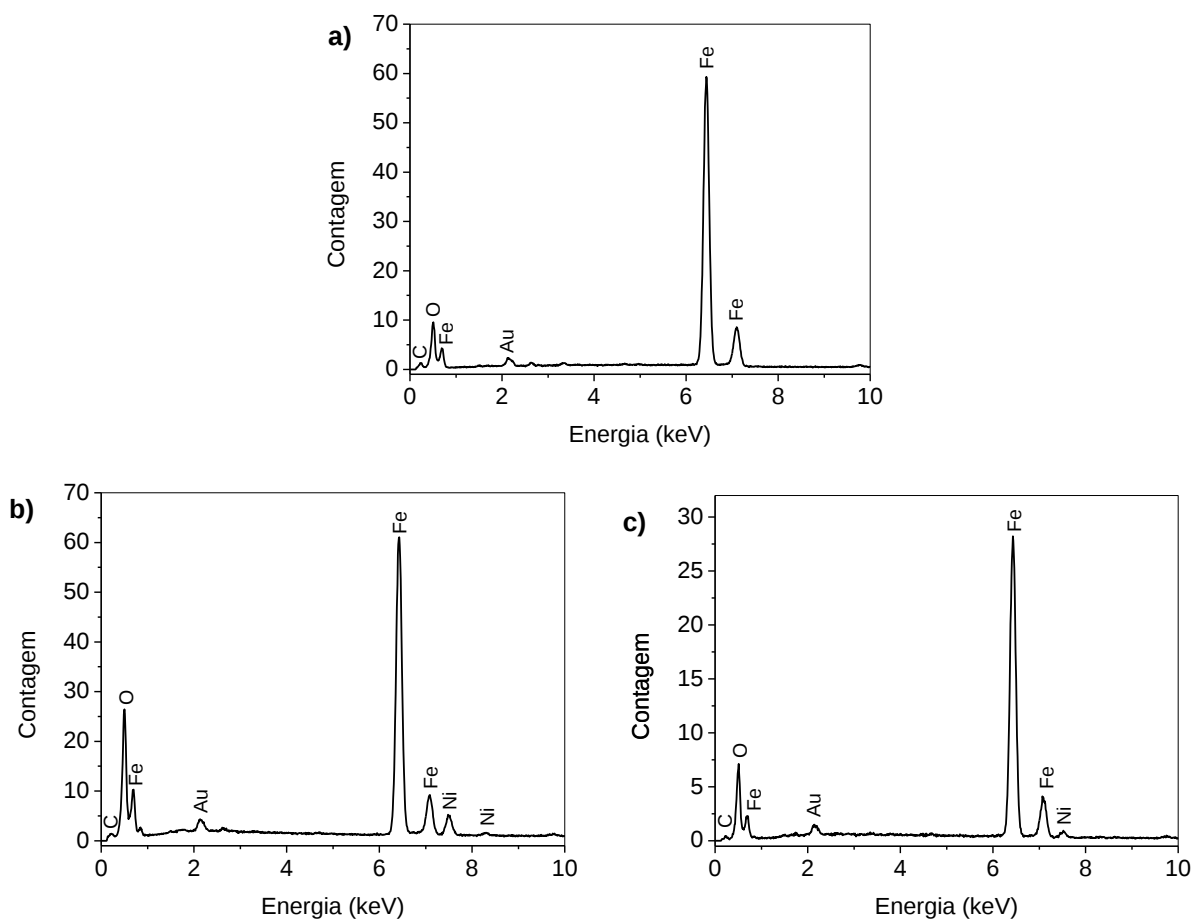


Figura 9. Espectro de energia dispersiva das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$.

A composição das ferritas por ICP OES (Tabela 5) foi realizada para complementar as medidas de DRX e EDX. Através dos resultados foi possível observar a incorporação do metal dopante (níquel) nas ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$. Elementos como Co e Zn, que poderiam contaminar a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, não foram detectados em concentrações significativas.

Tabela 5. Concentração dos elementos presentes nas ferritas.

Elementos	Concentração % (m/m)		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$
Fe	$58,78 \pm 3,57$	$46,73 \pm 0,95$	$53,75 \pm 0,96$
Ni	-	$7,136 \pm 0,253$	$2,647 \pm 0,035$
Zn	-	-	$0,2972 \pm 0,1622$
Co	-	-	Não detectado
Al	-	-	$0,1039 \pm 0,0016$
La	-	-	$0,0011 \pm 0,00002$
Mn	-	-	$0,0119 \pm 0,0004$

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a obtenção de imagens de alta resolução sobre a morfologia das ferritas. Em todas as micrografias (Figura 10) percebe-se que as ferritas são formadas por aglomerados de partículas de formato e tamanho variados. Na ampliação realizada de 1500x, não foi constatado a presença de poros nas superfícies das partículas.

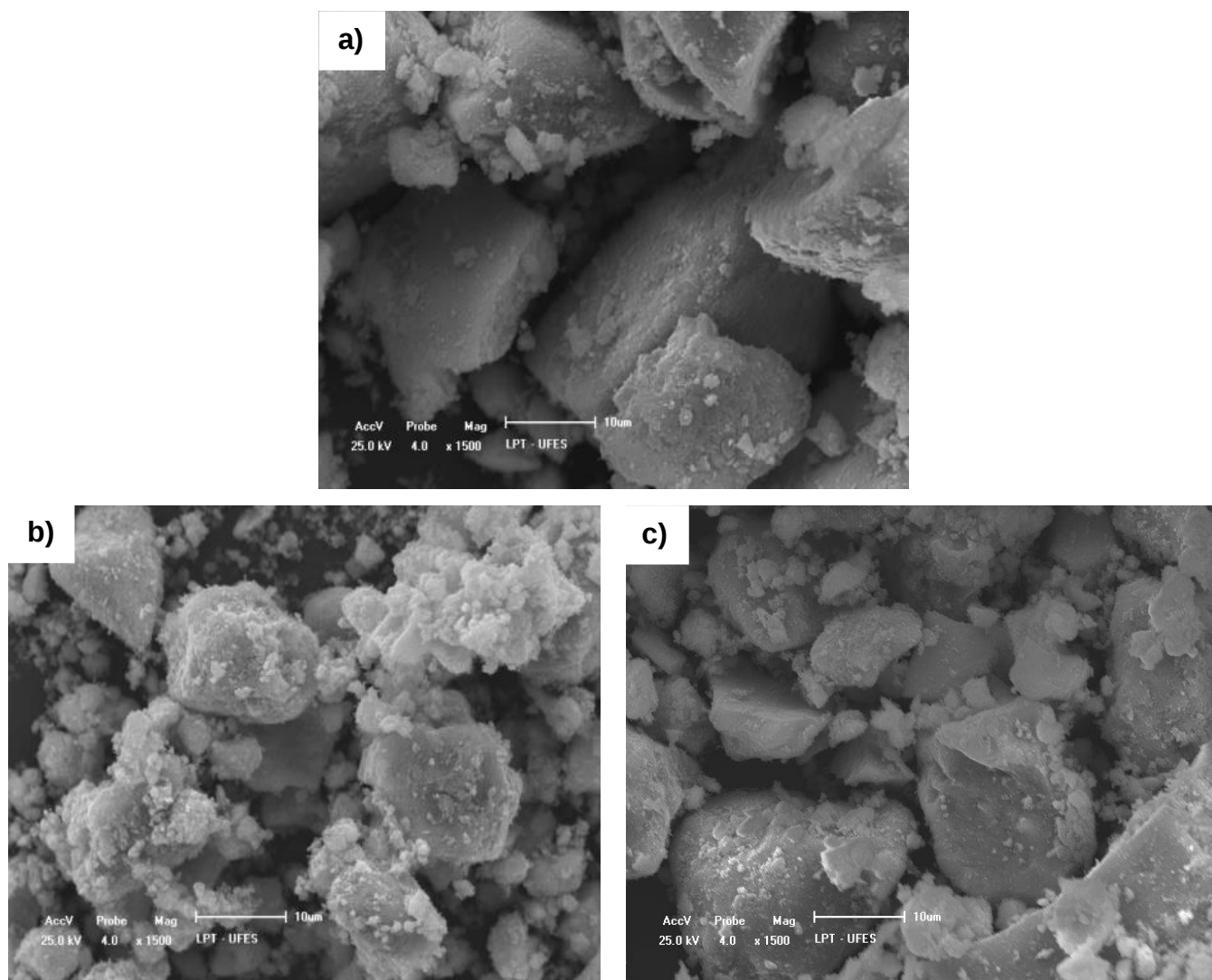


Figura 10. Micrografias obtidas por MEV das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$.

A morfologia das ferritas foi estudada em mais detalhes por microscopia eletrônica de transmissão. Nas três imagens (Figura 11) observam-se partículas tanto aglomeradas como individuais, que possuem estrutura nano esférica bem dispersas com tamanho uniforme de aproximadamente 50 nm.

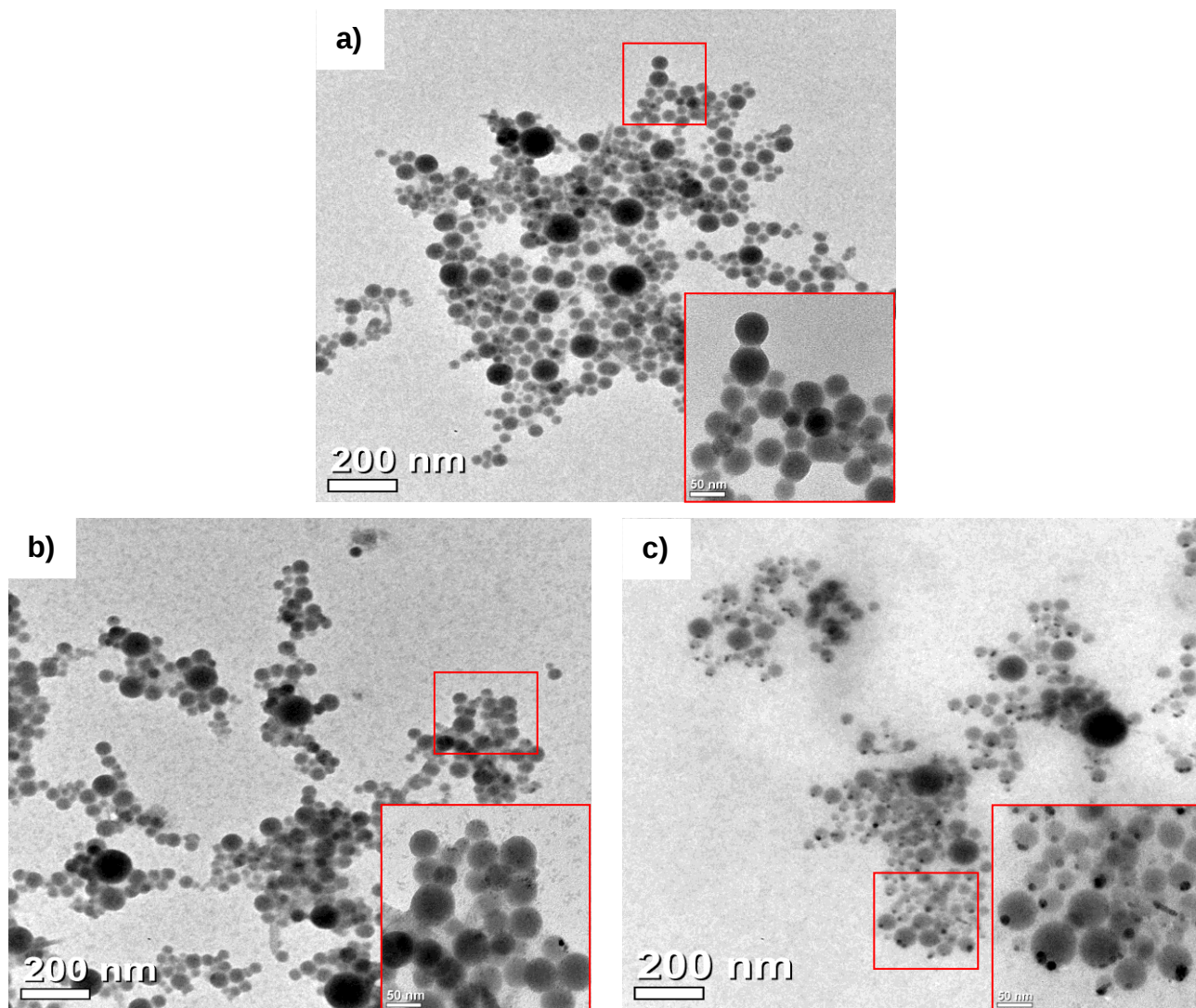


Figura 11. Micrografias obtidas por MET das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$.

5.4. Avaliação dos fatores que influenciam na descoloração do AM via processo foto Fenton heterogêneo e a escolha do catalisador mais eficiente

Os resultados obtidos na descoloração do corante AM utilizando as condições da Tabela 1, estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Eficiência de descoloração do AM (comparação entre as ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$).

Experimento	Ordem de leitura	Ph	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (molL^{-1})	Cat _{massa} (mg)	Cat _{tipo}	E _{desc} (%)
1	6	-1	-1	-1	-1	39,70
2	14	1	-1	-1	-1	59,97
3	15	-1	1	-1	-1	82,44
4	12	1	1	-1	-1	98,66
5	8	-1	-1	1	-1	41,92
6	9	1	-1	1	-1	63,51
7	2	-1	1	1	-1	91,80
8	13	1	1	1	-1	97,99
9	4	-1	-1	-1	1	51,44
10	16	1	-1	-1	1	70,21
11	5	-1	1	-1	1	90,97
12	1	1	1	-1	1	98,92
13	11	-1	-1	1	1	74,95
14	7	1	-1	1	1	67,56
15	10	-1	1	1	1	96,17
16	3	1	1	1	1	98,92

Com o tratamento estatístico dos dados obtidos no planejamento fatorial 2^4 utilizando as ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ da Tabela 6 foi construído o gráfico de Pareto (Figura 12).

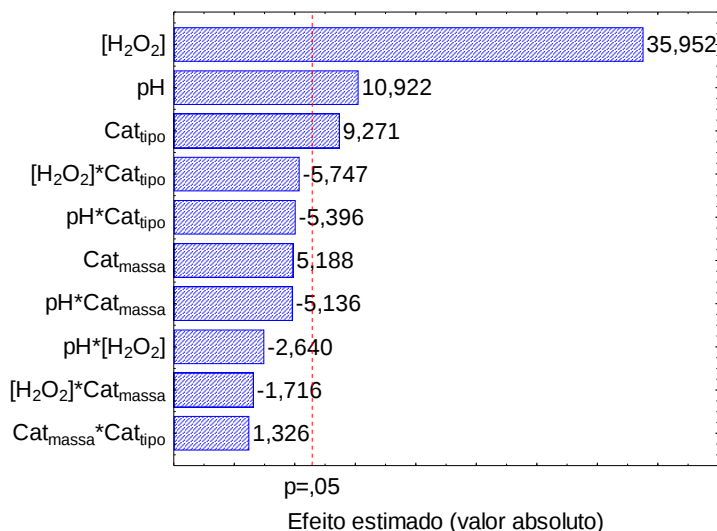


Figura 12. Gráfico de Pareto utilizando como catalisadores a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e a $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$.

O gráfico de Pareto é uma forma rápida e de fácil visualização dos efeitos que são estatisticamente significativos. Utilizando o teste t de Student no nível 95% de confiança, tem-se $t_{\text{calculado}} = 6,834$. Portanto, os efeitos que estiverem à direita ($> t_{\text{calculado}}$) da linha divisória são considerados significativos e à esquerda ($< t_{\text{calculado}}$) são considerados insignificantes. Na Figura 12, três fatores são considerados significativos de acordo com o $t_{\text{calculado}}$: a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, o pH e o Cat_{tipo} . O valor positivo do efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e do pH indicam que o processo de descoloração é favorecido nos níveis altos dessas variáveis. Porém, o valor exato dessas variáveis onde a descoloração é máxima só é determinado em uma etapa posterior de otimização. Quanto ao Cat_{tipo} , seu valor positivo de efeito indica que a eficiência de descoloração é aumentada quando se utiliza como catalisador a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (nível +) ao invés da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (nível -).

A ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ apresenta um band gap próximo a 2,0 eV menor do que o da $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ (Casbeer et al., 2012; Peng et al., 2012). O band gap é a quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição da banda de valência para a banda de condução. Quando isso ocorre é gerado um “buraco” na banda de condução do catalisador e é nesse “buraco” que ocorrem as reações de oxidação e formação dos radicais hidroxila utilizados na degradação do poluente (Casbeer et

al., 2012). Portanto, quanto menor é o band gap, fica mais fácil para o elétron absorver energia e ser transferido da banda de condução para a banda de valência. Por esse motivo, a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ apresentou-se mais eficiente do que a ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$.

Os resultados obtidos na descoloração do corante AM utilizando as condições da Tabela 2, estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7. Eficiência de descoloração do AM (comparação entre as ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$).

Experimento	Ordem de leitura	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (molL^{-1})	$\text{Cat}_{\text{massa}}$ (mg)	Cat_{tipo}	E_{desc} (%)
1	6	-1	-1	-1	-1	51,44
2	14	1	-1	-1	-1	70,21
3	15	-1	1	-1	-1	90,97
4	12	1	1	-1	-1	98,92
5	8	-1	-1	1	-1	74,95
6	9	1	-1	1	-1	67,56
7	2	-1	1	1	-1	96,17
8	13	1	1	1	-1	98,92
9	4	-1	-1	-1	1	72,92
10	16	1	-1	-1	1	71,26
11	5	-1	1	-1	1	90,29
12	1	1	1	-1	1	99,55
13	11	-1	-1	1	1	77,03
14	7	1	-1	1	1	72,66
15	10	-1	1	1	1	98,30
16	3	1	1	1	1	99,55

Com o tratamento estatístico dos dados obtidos no planejamento fatorial 2^4 utilizando as ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ da Tabela 7 foi construído o gráfico de Pareto (Figura 13).

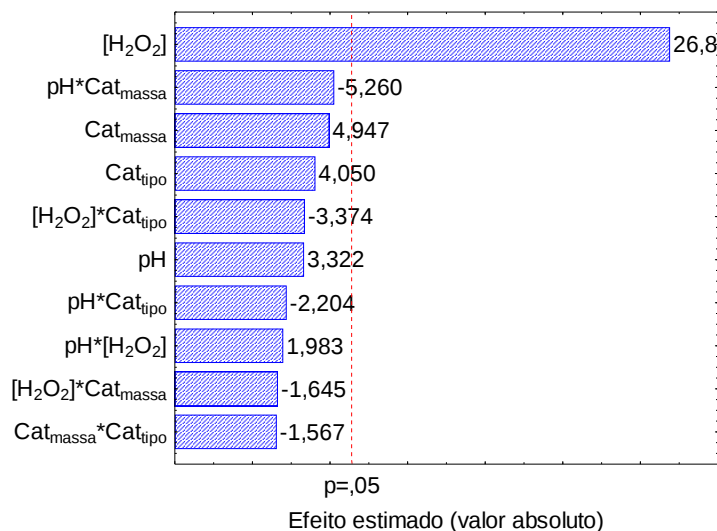


Figura 13. Gráfico de Pareto utilizando como catalisadores a e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$.

Na Figura 13, apenas a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ se mostrou significativa ($t_{\text{calculado}} > 6,407$) e foi otimizada. A comparação nesse caso é entre as duas ferritas dopadas com níquel e como o Cat_{tipo} . Na Figura 13 observa-se que o tipo de catalisador não é um fator significativo. Pode-se concluir que as ferritas dopada com níquel não são estatisticamente diferentes. A eficiência de descoloração é a mesma para ambas ferritas. Porém, a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ foi sintetizada a partir da reciclagem do cátodo de uma bateria de N-MH que seria descartada. Do ponto de vista ambiental, social e financeiro, a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ é considerada melhor do que a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, sintetizada a partir de reagentes comerciais. A ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ foi utilizada nos ensaios posteriores. Os fatores $\text{Cat}_{\text{massa}}$ e pH também não foram significativos. Portanto, nas etapas subsequentes, a massa utilizada na descoloração do corante era de 10 mg e o pH 5,8.

5.5. Otimização da concentração de peróxido de hidrogênio

Através da Tabela 7, é possível observar que só há alteração na eficiência de descoloração quando apenas a $[H_2O_2]$ é variada e as outras três variáveis são fixadas (linha 3 da Tabela 7, por exemplo). Isso indica que apenas a variável $[H_2O_2]$ é significativa no processo, dentre as variáveis e faixas escolhidas, e deve ser otimizada.

A Figura 14 apresenta o gráfico de otimização da $[H_2O_2]$ em função da eficiência de descoloração do corante AM.

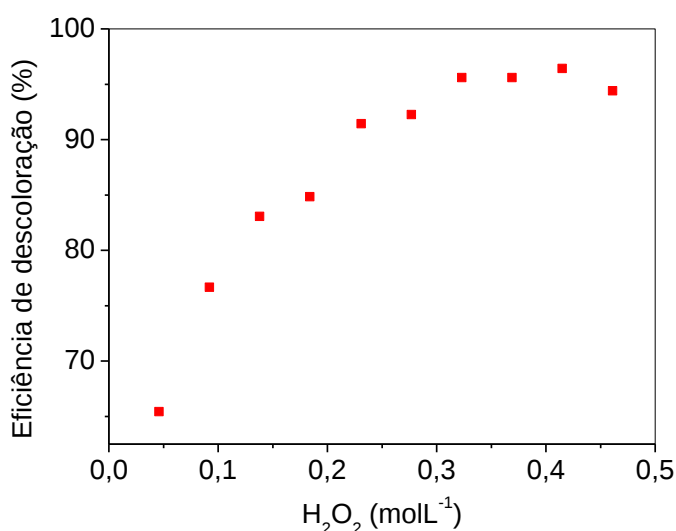
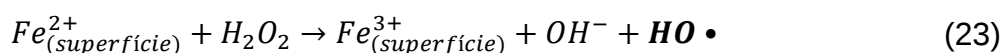
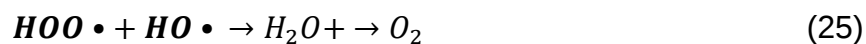


Figura 14. Gráfico de otimização da $[H_2O_2]$ em função da eficiência de descoloração (Condições: 50,00 mL AM 10 mgL⁻¹, pH natural, 10 mg de $NiFe_2O_4$ -B, 3 mL de H_2O_2 , 180 minutos sob radiação solar).

A partir da Figura 14, percebe-se que a eficiência de descoloração aumenta com o aumento da $[H_2O_2]$, alcançando valores em torno de 96 % quando se utiliza a concentração de peróxido de hidrogênio entre 0,32 e 0,42 molL⁻¹. O aumento da eficiência de descoloração com o aumento da $[H_2O_2]$ deve-se a maior quantidade de radicais hidroxila ($OH^\bullet$), espécies oxidantes, disponíveis no meio. Isto ocorre porque a reação química descrita na Equação 23 descola-se no sentido da formação dos produtos com o aumento da $[H_2O_2]$.



Quando a $[H_2O_2]$ é superior a $0,42 \text{ molL}^{-1}$ observa-se que a eficiência de descoloração começa a diminuir. Esse fenômeno pode estar associado ao aumento do pH que, conseqüentemente, facilita a formação do hidróxido de ferro III como indicado na Equação 23, ou ainda pode estar associado ao excesso de peróxido de hidrogênio no meio. O peróxido de hidrogênio em excesso reage com o radical hidroxila para formar o radical hidroperoxila ($HOO\bullet$), como mostrado na Equação 24. Esse radical sequestra o radical hidroxila para formar H_2O e O_2 (Equação 25). Essas reações são prejudiciais ao processo, pois o radical hidroxila, ao invés de oxidar o poluente, é sequestrado por essas espécies em excesso.



A partir da discussão apresentada, a concentração de $0,32 \text{ molL}^{-1}$ foi definida como o valor ótimo de peróxido de hidrogênio.

5.6. Validação do modelo

O gráfico da Figura 14 demonstra que um modelo linear é insatisfatório para o ajuste dos dados. O modelo proposto é o quadrático, representado pela Equação 19 e os coeficientes b_0 , b_1 e b_2 foram determinados com o auxílio do programa Microsoft® Excel® como podem ser visualizados na Equação 26.

$$E_{desc} = 58,66 + 199,91[H_2O_2] - 226,10[H_2O_2]^2 \quad (26)$$

Substituindo os valores das concentrações de peróxido de hidrogênio ($0,046 \text{ molL}^{-1}$ à $0,46 \text{ molL}^{-1}$) na Equação 26, obtém-se as porcentagens de descoloração previstas pelo modelo quadrático. Com a construção do gráfico relacionando as respostas previstas e experimentais (Figura 15) é notável o bom ajuste dos dados pelo modelo quadrático proposto.

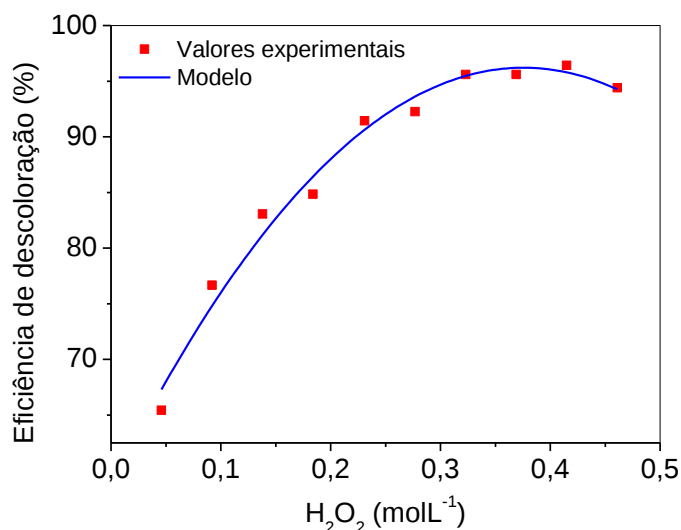


Figura 15. Curva ajustada aos dados experimentais pelo modelo quadrático.

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo quadrático proposto, foi utilizada a análise da variância. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados ANOVA para a porcentagem de descoloração do corante AM pelo sistema foto Fenton heterogêneo com radiação solar.

Parâmetro	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	911,58	2	455,79
Resíduo	16,31	7	2,33
Total	927,90	9	

A soma quadrática da regressão (SQR) é uma parte da variação total dos valores experimentais em torno da média desses valores. A outra parte é referente à soma quadrática dos resíduos (SQres). Portanto, quanto maior for a SQR e menor for a SQres, melhor será o ajuste do modelo. Para quantificar esse ajuste, utilizou-se a Equação 27.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad (27)$$

$$R^2 = \frac{911,58}{927,90} = 0,9824$$

O coeficiente de determinação (R^2) encontrado indica que 98,24% da soma quadrática total (SQT) é referente à fração descrita pela regressão e apenas 1,76% corresponde à fração dos resíduos. O alto valor do coeficiente (valor máximo de $R^2 = 1$) revela que o modelo é consistente.

Através das médias quadráticas da regressão (MQR) e dos resíduos (MQres), é possível testar se o modelo é confiável através do teste F (Equação 28). Para isso, ao comparar a MQR e a MQres, o valor de F calculado deve ser algumas vezes maior que o F tabelado.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQR}{MQres} \quad (28)$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{455,79}{2,33} = 195,60$$

No nível de 95% de confiança, o valor de tabelado de F (2 e 7 graus de liberdade) é 19,35. Como $F_{\text{calculado}}$ é mais de 10 vezes maior que F_{tabelado} , pode-se inferir que o modelo é confiável.

5.7. Descoloração das soluções do corante AM utilizando as condições otimizadas

A descoloração da solução de AM foi realizada utilizando as condições ótimas de quatro maneiras: {a} AM, {b} AM + 10 mg $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, {c} AM + 3 mL de H_2O_2 $0,32 \text{ molL}^{-1}$, {d} AM + 3 mL de H_2O_2 $0,32 \text{ molL}^{-1}$ + 10 mg $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ e os resultados estão contidos na Figura 16.

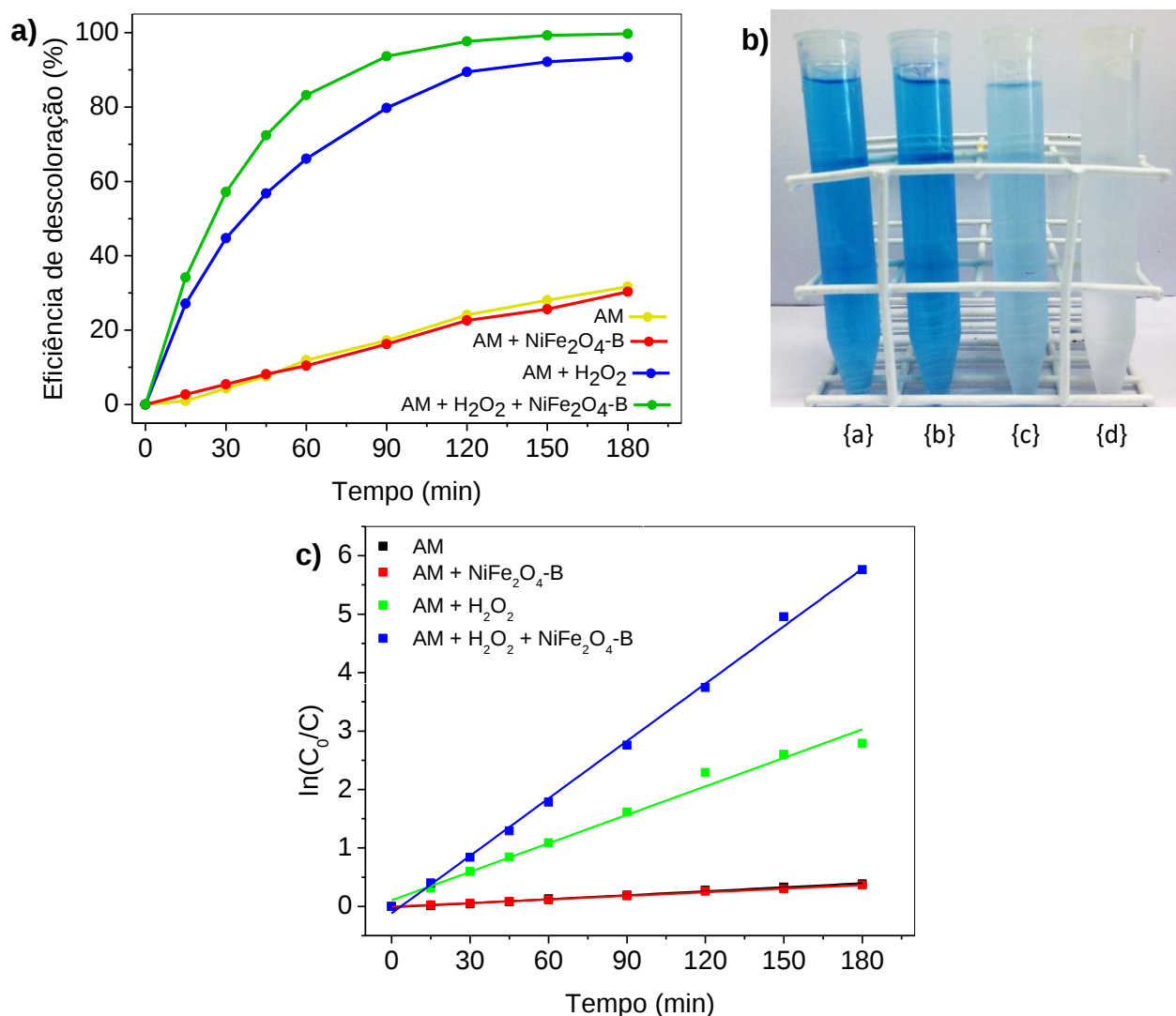


Figura 16. (a) Gráfico da eficiência de descoloração em função do tempo, (b) Soluções resultantes após 180 minutos sob radiação solar, (c) Cinética de descoloração.

A Figura 16a apresenta a eficiência de descoloração em função do tempo. A solução {a}, contendo apenas o corante AM, obteve uma eficiência de descoloração de 31,70 % em 180 minutos, que não difere muito da solução {b}, contendo corante AM e NiFe₂O₄-B (30,34%), indicando que a ferrita não adsorve o corante, pois não houve aumento na eficiência de descoloração. A solução {c} contendo corante AM e peróxido de hidrogênio obteve uma eficiência de degradação de 93,43% em 180 minutos. Na presença de luz UV, o peróxido de hidrogênio se decompõe em dois radicais hidroxilas (Equação 29), aumentando a eficiência de descoloração do corante.



A solução {d}, contendo corante AM, peróxido de hidrogênio e NiFe₂O₄-B, mostrou uma eficiência de descoloração de 99,23% no mesmo tempo de reação. Este valor de 99,23% da solução {d} parece não estar tão longe do valor de 93,43% da solução {c}. No entanto, através do gráfico da Figura 16a, o valor da eficiência de descoloração da solução {c} em 180 minutos já tinha sido atingido pela solução {d} em 90 minutos, indicando uma maior velocidade de reação quando se usa o processo Fenton heterogêneo. Então, 90 minutos é um tempo suficiente para a descoloração do AM. Uma outra indicação de que o processo Fenton heterogêneo é mais eficiente é que mesmo após 180 minutos, a solução {c} contendo corante e peróxido ainda apresentava coloração azul, enquanto que a solução {d} não apresentava coloração (Figura 16b).

O estudo cinético da descoloração foi realizado para comprovar as propriedades catalíticas da ferrita NiFe₂O₄-B. A equação da cinética de primeira ordem (Equação 30) obteve um melhor coeficiente de correlação (R²) para os dados.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (30)$$

Onde C₀ é a concentração inicial do corante, C é a concentração do corante no tempo t e k é a constante de velocidade de primeira ordem.

A Figura 16c representa o gráfico da cinética de descoloração do corante AM correlacionando ln(C₀/C) versus o tempo. Pelas coeficiente angular das retas da Figura 16c, foi possível calcular as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação da descoloração das quatro soluções. Os valores foram 0,00227 min⁻¹ e 0,99699 para a solução {a}, 0,00205 min⁻¹ e 0,99859 para a solução {b}, 0,01624 min⁻¹ e 0,98219 para a solução {c} e 0,03274 min⁻¹ e 0,9999 para a solução {d}. A solução {d} tem uma constante velocidade de descoloração de três vezes maior que a solução {c}, provando mais uma vez que a ferrita NiFe₂O₄-B é um catalisador eficiente na reação Fenton para a descoloração do corante azul de metileno.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) também foi calculado (Equação 31)

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (31)$$

Sendo de 305,29 min para a solução {a}, 338,05 min para solução {b}, 42,67 min para solução {c} e 21,17 min para solução {d}.

5.8. Análise espectrométrica por ICP OES e cromatográfica de íons da solução de AM após a catálise com a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$

As análises realizadas no ICP OES da solução contida no béquer {d}, indicaram concentrações de $(0,00057 \pm 0,00067) \text{ mgL}^{-1}$ de íons de níquel e não se detectou íons de ferro. Esses valores são inferiores às concentrações padrão de lançamento de efluentes indicados pela resolução do CONAMA 430/2011, que são $2,0 \text{ mgL}^{-1}$ de íons de níquel total e $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de íons de ferro dissolvido. A ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ é estável em solução e praticamente não transfere metais presentes em sua composição para a fase líquida.

A solução {d} também foi analisada por cromatografia de íons. No cromatograma da Figura 17 identifica-se a presença dos ácidos: fórmico, acético e propiônico em concentrações de $13,006 \text{ mgL}^{-1}$, $2,342 \text{ mgL}^{-1}$ e $0,041 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente.

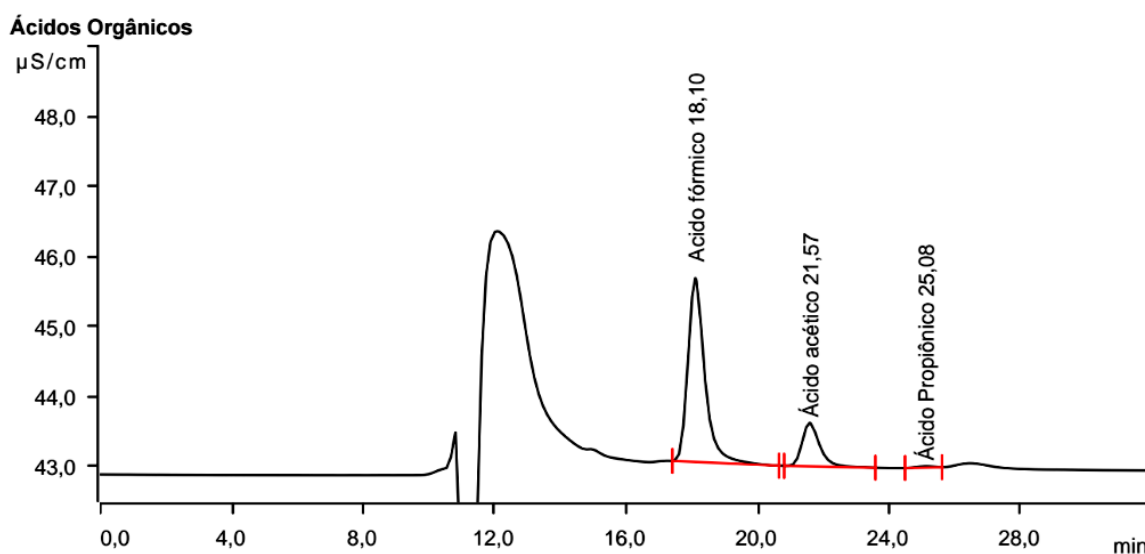


Figura 17. Cromatograma da solução de AM descolorida com 3 mL de H_2O_2 $0,32 \text{ molL}^{-1}$ e 10 mg de $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ após 180 minutos sob radiação solar.

Alguns autores propuseram mecanismos de degradação para o corante azul de metileno (Houas et al., 2001; Khaksar et al., 2015; Xia et al., 2015). O mecanismo proposto por Wen et al. (2009) é o que mais se aproxima deste trabalho de acordo com os ácidos formados após a catálise, e está representado na Figura 18. Wen e colaboradores terminam o mecanismo de degradação do AM com a formação de ácido fórmico e íons inorgânicos. Pelo cromatograma da Figura 17 além do ácido fórmico, também estão presentes o ácido acético e o ácido propiônico, em ordem decrescente. Então, pode-se propor ainda que o azul de metileno seja degradado em etapas, primeiro em ácido propiônico (ou até mesmo em um ácido de cadeia maior), em ácido acético e por último em ácido fórmico.

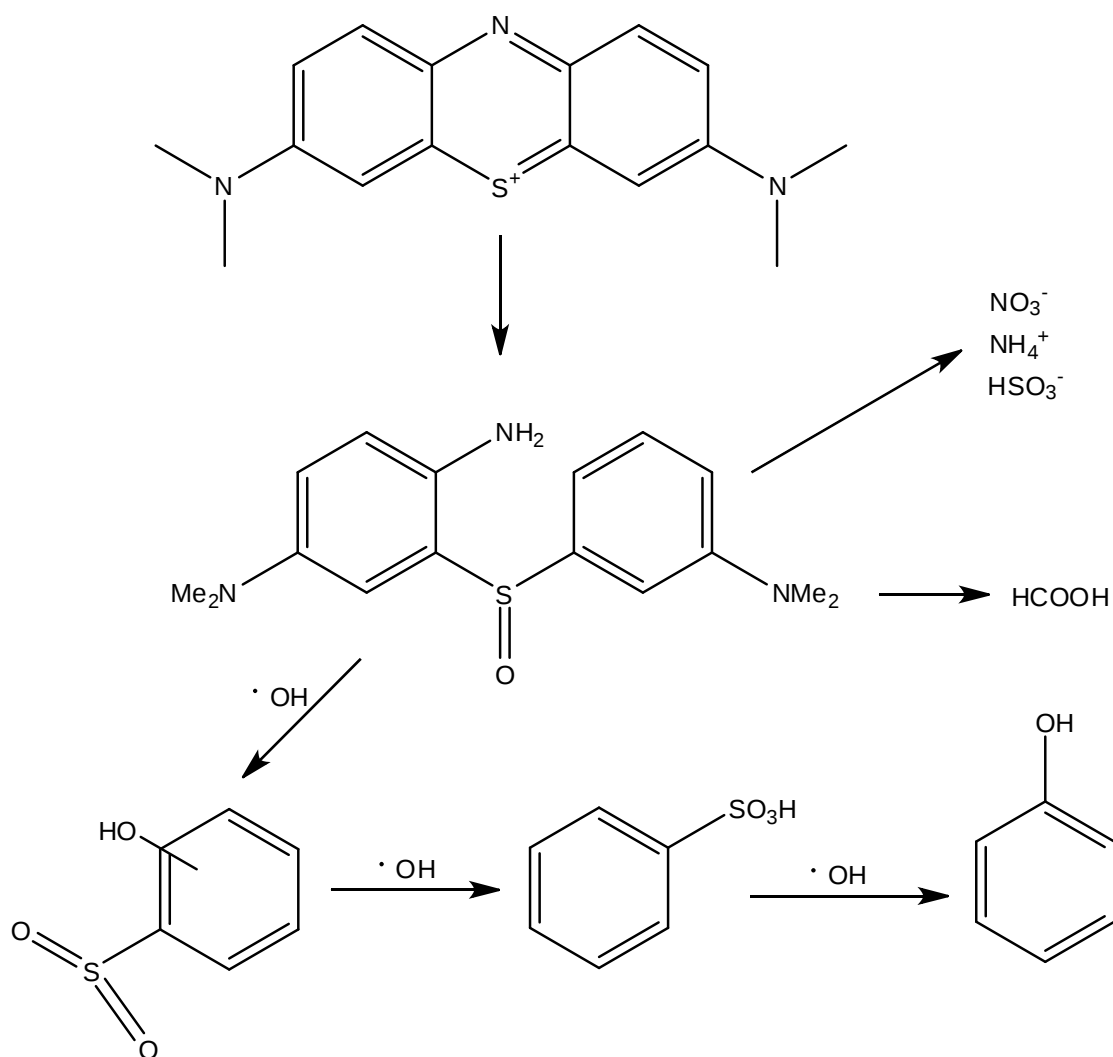


Figura 18. Mecanismo de degradação proposto por Wen et al. (2009).

5.9. Ferritas como pseudocapacitores

A voltametria cíclica (VC) foi realizada para investigar as propriedades eletroquímicas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, como mostrado nas Figuras 19a, 19b, e 19c, respectivamente.

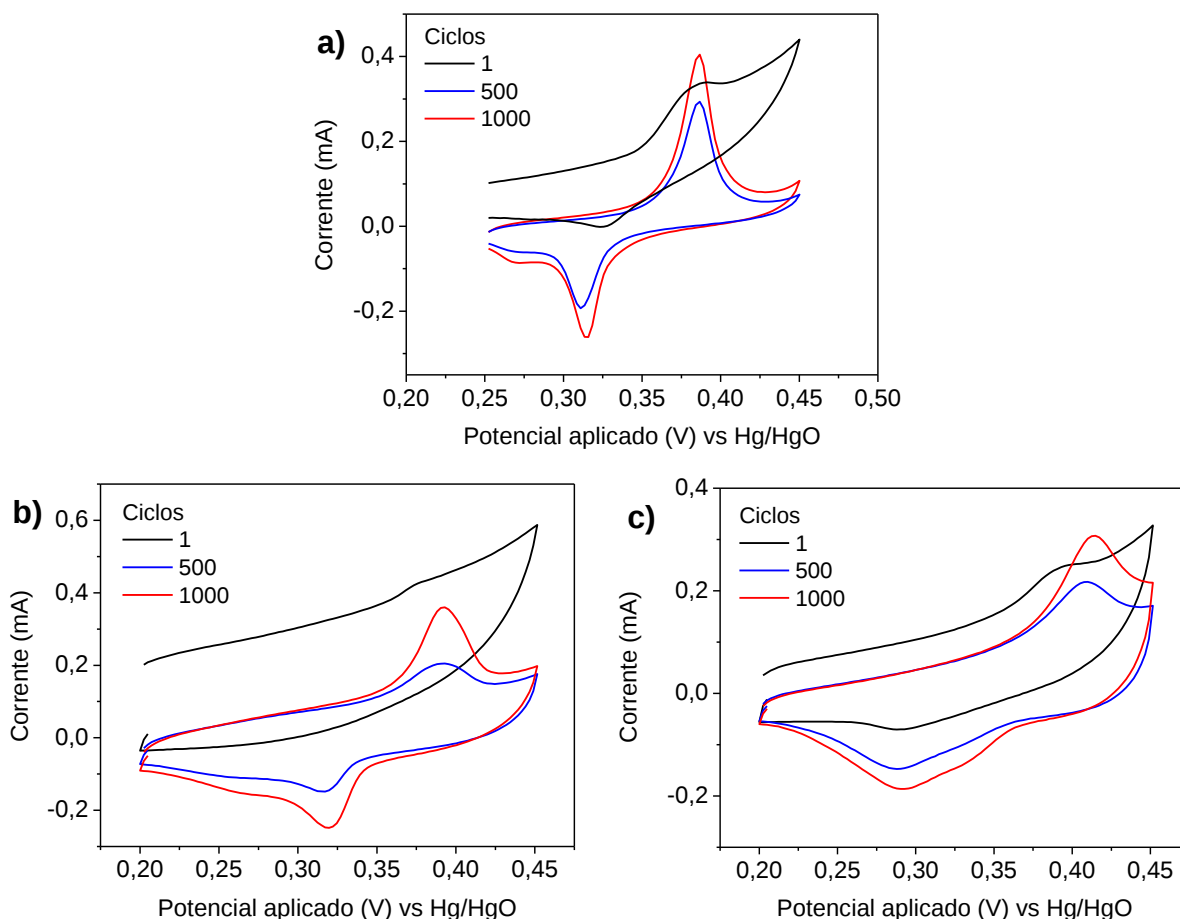


Figura 19. Voltamogramas cíclicos dos ciclos 1, 500 e 1000 das ferritas (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ em $\text{KOH } 1,0 \text{ molL}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os perfis voltamétricos das três ferritas indicaram um comportamento semelhante. Os picos anódicos foram observados entre 0,39-0,40 V vs. Hg/HgO nos ciclos 500 e 1000 de carga e descarga, respectivamente. Na varredura catódica, observou-se um pico de potencial a 0,29-0,31 V vs. Hg/HgO nos ciclos 500 e 1000 de carga e descarga, respectivamente.

A eficiência de carga (β) foi calculada de acordo com a Equação 32,

$$\beta = \frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}} \quad (32)$$

Onde, $Q_{descarga}$ é a carga no ciclo de descarga e Q_{carga} é a carga no ciclo de carga.

A eficiência de carga das ferritas Fe_2O_3/Fe_3O_4 -R, $NiFe_2O_4$ -R e $NiFe_2O_4$ -B no ciclo 1000 foi de 57%, 65,5% e 84,3%, respectivamente.

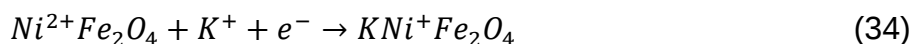
A capacitância específica foi determinada de acordo com a Equação 33,

$$CE = \frac{Q_{descarga}}{m \times \Delta V} \quad (33)$$

Onde, CE é a capacitância específica (Fg^{-1}), m é a massa (g) e ΔV é a faixa de potencial (V vs. Hg/HgO).

No ciclo 1000, a capacitância específica nas ferritas Fe_2O_3/Fe_3O_4 -R, $NiFe_2O_4$ -R e $NiFe_2O_4$ -B foi de 0,83 mFg^{-1} , 3,81 Fg^{-1} e 10,3 Fg^{-1} para velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} , respectivamente. As ferritas dopadas com níquel, quando comparadas com a ferrita não dopada, apresentaram melhorias significativas nas propriedades eletroquímicas. A ferrita $NiFe_2O_4$ -B apresentou melhor desempenho eletroquímico do que as ferritas Fe_2O_3/Fe_3O_4 -R e $NiFe_2O_4$ -R. A ferrita $NiFe_2O_4$ -B tem características eletroquímicas promissoras para aplicação em pseudocapacitores eletroquímicos devido à sua boa reversibilidade nos ciclos de carga/descarga (84,3% de eficiência de carga).

O mecanismo de descarga (processo catódico) proposto para a $NiFe_2O_4$ -B consiste na adsorção de K^+ em $Ni^{2+}Fe_2O_4$. O Ni^{2+} é reduzido a Ni^+ durante a adsorção de K^+ formando $KNi^+Fe_2O_4$. O mecanismo de carga (processo anódico) do pseudocapacitor consiste na dessorção de K^+ do $KNi^+Fe_2O_4$ e na oxidação de Ni^+ para Ni^{2+} . Um mecanismo semelhante foi observado por Saravanakumar et al. (2017) para $CuMn_2O_4$. A Equação 34 representa o processo de descarga (sentido direto) e carga (sentido inverso) do pseudocapacitor $Ni^{2+}Fe_2O_4$,



6. CONCLUSÕES

As ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ foram sintetizadas satisfatoriamente pelo método de co-precipitação.

Análises por TG/DTG indicaram uma temperatura de 450 °C para a conversão dos precursores. A caracterização por DRX evidenciou a presença de hematita e magnetita nas três ferritas e trevorita nas ferritas dopadas com níquel. No EDX foi possível identificar a composição de cada superficial da ferrita, estando presente Fe e O na $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$ e Fe, O e Ni na $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ e na $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$. Análises de ICP OES confirmaram a incorporação do metal dopante (níquel) nas ferritas dopadas com níquel. No MEV as micrografias apresentaram-se semelhantes, com partículas aglomeradas de formas e tamanhos diferenciados.

A atividade catalítica da ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ foi semelhante a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-R}$, que por sua vez foi maior do que a ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R}$. Análises estatísticas comprovaram que a ferrita sintetizada a partir da bateria pode substituir a ferrita sintetizada a partir de reagentes comerciais sem alteração na eficiência de descoloração do corante AM.

As condições ótimas de catálise para 50,00 mL de solução de corante AM 10 mgL^{-1} foram: 10 mg do catalisador $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, 3 mL H_2O_2 0,32 molL^{-1} e pH natural da solução (5,8). A eficiência de descoloração chegou a 99,23 % em 180 minutos. Porém, em 90 minutos, a eficiência de descoloração já tinha atingido seu valor máximo.

O estudo da cinética mostrou que a reação pode ser descrita pela equação de primeira ordem. Utilizando o sistema $\text{AM}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$, a constante de velocidade atingiu um valor de 0,03274 min^{-1} , que é um valor três vezes maior quando comparado com o sistema $\text{AM}+\text{H}_2\text{O}_2$.

Análises da solução final após descoloração com a ferrita $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ por ICP OES indicaram concentrações de níquel e ferro abaixo daqueles indicados pela resolução CONAMA 430/2011, estando dentro dos padrões. As análises por IC indicaram a presença dos ácidos fórmico, acético e propiônico nas concentrações de 13,006 mgL^{-1} , 2,2342 mgL^{-1} e 0,041 mgL^{-1} , respectivamente.

Em vista dos resultados, a ferrita sintetizada a partir da reciclagem do cátodo de baterias Ni-MH ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$) é um catalisador eficiente na descoloração do corante AM pelo processo foto Fenton heterogêneo usando radiação solar. Em adição, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-B}$ possui características eletroquímicas promissoras para aplicações em pseudocapacitores eletroquímicos devido às altas eficiências de cargas e reversibilidade nos ciclos de carga/descarga apresentadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, A. S.; TOLENTINO, M. V.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C.; MENDONÇA, R.; MACEDO, W. A. Nanostructured ferrites: structural analysis and catalytic activity. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2225-2231, 2012.

AL-KAHTANI, A. A.; TALEB, M. F. A. Photocatalytic degradation of Maxilon CI basic dye using CS/CoFe₂O₄/GONCs as a heterogeneous photo-Fenton catalyst prepared by gamma irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 309, p. 10-19, 2016.

AMOR, C.; TORRES-SOCÍAS, E.; PERES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M. S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of hazardous materials**, v. 286, p. 261-268, 2015.

ANCHIETA, C. G.; SEVERO, E. C.; RIGO, C.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R. C.; MULLER, E. I.; FOLETTO, E. L. Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 141-147, 2015.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215-225, 2015.

AY, F.; CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 230-236, 2009.

BARBIERI, E. M. S.; LIMA, E. P. C.; CANTARINO, S. J.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 158-163, 2014.

BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 1465-1470, 2006.

BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 914-923, 2009.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRAGAGNOLO, G. M. **Estudo eletroquímico e estrutural do eletrodo de hidróxido de níquel modificado com cério para estabilização da fase α -Ni(OH) $_2$** . 2005. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CAI, C.; ZHANG, Z.; LIU, J.; SHAN, N.; ZHANG, H.; DIONYSIOU, D. D. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with $ZnFe_2O_4$ for the degradation of Orange II in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 456-468, 2016.

CARVALHO, B. B.; PEGORETTI, V. C. B.; CELANTE, V. G.; DIXINI, P. V. M.; GASTELOIS, P. L.; MACEDO, W. A. A.; FREITAS, M. B. J. G. Effect of temperature on the electrochemical synthesis of MnO_2 recycled from spent Zn– MnO_2 alkaline batteries and application of recycled MnO_2 as electrochemical pseudocapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 196, p. 126-136, 2017.

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

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 14 de maio de 2011. Brasil, 2011.

DIAS, F. F.; OLIVEIRA, A. A. S.; ARCANJO, A. P.; MOURA, F. C. C.; PACHECO, J. G. A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via

heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 136-142, 2016.

DIXINI, P. V. M.; CELANTE, V. G.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M.B.J.G. Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system. **Journal of Power Sources**, v. 260, p. 163-168, 2014.

DUARTE, F.; MORAIS, V.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. **Chemical engineering journal**, v. 232, p. 34-41, 2013.

ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F.; FARNANE, M.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. **Water Resources and Industry**, v. 15, p. 41-48, 2016.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A.; EL ALBANI, A.; BARKA, N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, v. 9, p. 16-29, 2015.

FONTECHA-CÁMARA, M. A.; MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLVAREZ, M. A. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 207-215, 2016.

FREITAS, M. B. J. G.; CELANTE, V. G.; PIETRE, M. K. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3309-3315, 2010.

FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 953-959, 2007.

FREITAS, M. B. J. G.; PENHA, T. R.; SIRTOLI, S. Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni–Cd batteries. **Journal of power sources**, v. 163, n. 2, p. 1114-1119, 2007.

FREITAS, M. B. J. G.; PIETRE, M. K. Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn–MnO₂ batteries. **Journal of Power Sources**, v. 128, n. 2, p. 343-349, 2004.

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, p. 366-370, 2005.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

GUOXI, X.; YUEBIN, X. Effects on magnetic properties of different metal ions substitution cobalt ferrites synthesis by sol–gel auto-combustion route using used batteries. **Materials Letters**, v. 164, p. 444-448, 2016.

GUO, X.; WANG, K.; LI, D.; QIN, J. Heterogeneous Photo-Fenton Processes Using Graphite Carbon Coating Hollow CuFe₂O₄ Spheres for the Degradation of Methylene Blue. **Applied Surface Science**, 2017.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001.

HUANG, C-L.; MATIJEVIĆ, E. Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites. **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3-4, p. 249-258, 1996.

ISSA, B.; OBAIDAT, I. M.; ALBISS, B. A.; HAIK, Y. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. **International journal of molecular sciences**, v. 14, n. 11, p. 21266-21305, 2013.

KHAKSAR, M.; AMINI, M.; BOGHAEI, D. M.; CHAE, K. H.; GAUTAM, S. Mn-doped ZrO_2 nanoparticles as an efficient catalyst for green oxidative degradation of methylene blue. **Catalysis Communications**, v. 72, p. 1-5, 2015.

KHARISOV, B. I.; DIAS, H. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.

KURIAN, M.; NAIR, D. S.; RAHNAMOL, A. M. Influence of the synthesis conditions on the catalytic efficiency of NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles towards the wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 111, n. 2, p. 591-604, 2014.

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHAWABE, W. K. RIBEIRO, E. D. L.; TORQUETTI, C.; SOARES, A. F. S.; NETO, F. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. **Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente**, 2002.

LELIS, M. F. F.; FABRIS, J. D.; MUSSEL, W. D. N.; TAKEUCHI, A. Y. Preparation and characterization of nickel- and cobalt-doped magnetites. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 145-150, 2003.

LIU, S.-Q.; FENG, L.-R.; XU, N.; CHEN, Z.-G.; WANG, X.-M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. **Chemical engineering journal**, v. 203, p. 432-439, 2012.

LU, H.-C.; CHANG, J.-E.; VONG, W.-W.; CHEN, H.-T.; CHEN, Y.-L. Porous ferrite synthesis and catalytic effect on benzene degradation. **International Journal of Physical Sciences**, v. 6, n. 4, p. 855-865, 2011.

MESHRAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Leaching of base metals from spent Ni-metal hydride batteries with emphasis on kinetics and characterization. **Hydrometallurgy**, v. 158, p. 172-179, 2015.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of environmental management**, v. 104, p. 1-8, 2012.

MOREIRA, T. F. M.; SANTANA, I. L.; MOURA, M. N.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of negative electrodes from spent Ni-Cd batteries as CdO with nanoparticle sizes and its application in remediation of azo dye. **Materials Chemistry and Physics**, v. 195, p. 19-27, 2017.

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

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos-: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.

PEGORETTI, V. C. B.; DIXINI, P. V. M.; SMECELLATO, P. C.; BIAGGIO, S. R.; FREITAS, M. B. J. G. Thermal synthesis, characterization and electrochemical study of high-temperature (HT) LiCoO_2 obtained from $\text{Co}(\text{OH})_2$ recycled of spent lithium ion batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 5-9, 2017.

PENG, T.; ZHANG, X.; LV, H.; ZAN, L. Preparation of NiFe_2O_4 nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. **Catalysis Communications**, v. 28, p. 116-119, 2012.

PEREIRA FILHO, E. R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. **São Carlos: EdUSFCar**, 2015.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions—a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285-302, 2012.

PETRANIKOVA, M.; HERDZIK-KONIECKO, I.; STEENARI, B. M.; EKBERG, C. Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale. **Hydrometallurgy**, v. 171, p. 128-141, 2017.

REN, G.; YANG, L.; ZHANG, Z.; ZHONG, B.; YANG, X.; WANG, X. A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 710, p. 875-879, 2017.

SANTANA, I. L.; MOREIRA, T. F. M.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 38-44, 2017.

SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1473-1483, 2016.

SANTOS, V. E. O. **Desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos para a reciclagem de metais de baterias de Ni-MH de telefones celulares**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

SANTOS, V. E. O.; CELANTE, V. G.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positive electrodes of spent Ni-MH batteries from mobile phones. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 435-444, 2012.

SHARMA, R.; KUMAR, V.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 402, p. 53-63, 2015.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Solar-Fenton catalytic degradation of phenolic compounds by impure bismuth ferrite nanoparticles synthesized via ultrasound. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 207-216, 2014.

SUNDARARAJAN, M.; SAILAJA, V.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 540-548, 2017.

TANABE, E. H.; SCHLEMMER, D. F.; AGUIAR, M. L.; DOTTO, G. L.; BERTUOL, D. A. Recovery of valuable materials from spent NIMH batteries using spouted bed elutriation. **Journal of environmental management**, v. 171, p. 177-183, 2016.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, v. 108, n. 1, p. 70-73, 2002.

TORRADES, F; SAIZ, S.; GARCÍA-HORTAL, J. A. Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. **Desalination**, v. 268, n. 1, p. 97-102, 2011.

TORRADES, F; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and pigments**, v. 100, p. 184-189, 2014.

VALERO-LUNA, C.; PALOMARES-SANCHÉZ, S. A.; RUIZ, F. Catalytic activity of the barium hexaferrite with H₂O₂/visible light irradiation for degradation of Methylene Blue. **Catalysis Today**, v. 266, p. 110-119, 2016.

WANG, Y.; LIN, X.; SHAO, Z.; SHAN, D.; LI, G.; IRINI, A. Comparison of Fenton, UV-Fenton and nano-Fe₃O₄ catalyzed UV-Fenton in degradation of phloroglucinol under neutral and alkaline conditions: Role of complexation of Fe³⁺ with hydroxyl group in phloroglucinol. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 938-945, 2016.

WEN, C.; ZHU, Y. J.; KANBARA, T.; ZHU, H. Z.; XIAO, C. F. Effects of I and F codoped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 621-625, 2009.

XIA, S.; XIA, S.; ZHANG, L.; PAN, G.; QIAN, P.; NI, Z. Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and degradation pathways. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 7, p. 5345-5351, 2015.

XI, G.; WANG, L.; ZHAO, T. Magnetic and magnetostrictive properties of RE-doped Cu-Co ferrite fabricated from spent lithium-ion batteries. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 424, p. 130-136, 2017.

XI, G.; XI, Y.; XU, H.; WANG, L. Study of the preparation of Ni–Mn–Zn ferrite using spent Ni–MH and alkaline Zn–Mn batteries. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 196-199, 2016.

XI, G.; XU, H.; YAO, L. Study on preparation of NiCo ferrite using spent lithium-ion and nickel–metal hydride batteries. **Separation and Purification Technology**, v. 145, p. 50-55, 2015.

YANG, L.; XI, G.; LIU, J. MnZn ferrite synthesized by sol–gel auto-combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3555-3560, 2015.

YAO, L.; XI, Y.; XI, G.; FENG, Y. Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol–gel–hydrothermal route using spent Li-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 73-79, 2016.

ZHANG, H.; LIU, J.; OU, C.; FAHEEM; SHEN, J.; YU, H.; JIAO, Z.; HAN, W.; SUN, X.; JIANGSHENG, L.; WANG, L. Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe_2O_4 synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 53, p. 1-8, 2017.

ZHU, W. H.; ZHU, Y.; TATARCHUK, B. J. Self-discharge characteristics and performance degradation of Ni-MH batteries for storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 34, p. 19789-19798, 2014.