

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**GERSIANE BARP**

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ZINCO A PARTIR DE  
COMPOSTOS RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS EXAURIDAS E  
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE CORANTE TÊXTIL**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**GERSIANE BARP**

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ZINCO A PARTIR DE  
COMPOSTOS RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS EXAURIDAS E  
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE CORANTE TÊXTIL**

**Production of zinc-based catalyst from compounds recovered from depleted  
alkaline batteries and application in the catalytic degradation of textile dye**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador(a): Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Ana Paula de Oliveira  
Schmitz

Coorientador(a) Prof. Dr. Wagner da Silveira

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**GERSIANE BARP**

**PRODUÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE ZINCO A PARTIR DE  
COMPOSTOS RECUPERADOS DE PILHAS ALCALINAS EXHAURIDAS E  
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE CORANTE TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 09/dezembro/2021

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Paula de Oliveira Schmitz  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Wagner da Silveira  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Douglas da Costa Ferreira  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir cursar a graduação e sempre me proporcionar forças quando mais precisei.

A minha mãe Silvana Poletto Barp (*in memoria*) e meu pai Gerson Luiz Barp por todo apoio, amor e paciência durante esses anos. Mesmo com toda dificuldade sempre estiveram ao meu lado

Ao meu irmão Pedro Alberto Barp por todo incentivo e por sempre dizer que eu sou capaz e vou conseguir.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Paula de Oliveira Schmitz pela orientação, disponibilidade, ajuda e paciência ao longo de 2 anos de iniciação científica e agora no Trabalho de Conclusão de Curso. Obrigada por todo o conhecimento repassado a mim.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Wagner da Silveira por todo auxílio, ajuda e paciência nas análises de caracterização dos materiais.

Ao Prof. Dr. Douglas da Costa Ferreira por ter aceito o convite em participar da banca examinadora e pelas contribuições com o trabalho.

À Andressa e ao Isac, por estarem comigo desde o início da graduação, compartilhando alegrias e tristezas e por não me deixarem sozinha nos momentos em que mais precisei.

Ao Matheus, Fátima, Karla, Andrini e Aline por todo amparo nesse tempo, por ouvirem meus desabaços e por sempre me mostrarem o lado bom da vida.

À Larissa Vanderline por todo apoio, pelas ajudas e desabaços e por ajudar a me manter firme em momentos que precisei.

À Drika por todo carinho e paciência comigo durante a graduação, obrigada por tanto sempre.

Aos meus amigos não citados da universidade e de fora dela, por sempre estarem ao meu lado compartilhando alegrias e medos e deixando meus dias mais leves no decorrer desses anos.

À Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco pela realização das análises de caracterização dos materiais MEV, FTIR e DRX.

De certa forma agradeço a todos aqueles que me ajudaram e contribuíram de alguma forma na minha formação, deixo aqui então minha gratidão a todos.

## RESUMO

No presente trabalho estudou-se a recuperação dos metais zinco e manganês para produção de catalisadores a partir de pilhas alcalinas exauridas para aplicação na degradação do corante azul reativo 5G. Com os catalisadores sintetizados a base de zinco (CZn) e manganês (CMn), foram realizados ensaios fotocatalíticos e catalíticos, respectivamente, com 300 mL de solução de corante em concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>, mantida sob agitação constante juntamente com o catalisador, durante o tempo reacional. Para o catalisador CZn, foram realizados testes visando encontrar uma faixa de trabalho com boa degradação do corante, modificando valores de dosagem de catalisador e tempo de adsorção. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que uma dosagem de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup> e tempo de adsorção de 30 minutos, propiciam aproximadamente 80% de degradação do corante. O pH inicial da solução de corante foi 7, visto que o pH neutro fica próximo ao valor encontrado em efluentes de indústrias têxteis contendo o corante azul reativo 5G. Para o catalisador CMn foi realizado um planejamento experimental DCCR 2<sup>2</sup> tendo como variáveis independentes o pH e a dosagem de catalisador, e como variável resposta a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G. O ponto ótimo encontrado pelo planejamento experimental foi pH 1,7 e dosagem de catalisador de 1,2 g L<sup>-1</sup>, alcançando uma degradação de aproximadamente 84%. As análises de caracterização DRX, FTIR e MEV foram realizadas a fim de obter informações sobre a estrutura e a morfologia dos materiais produzidos, sendo indicada a formação de compostos a base de zinco e manganês (ZnO e ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Por fim, a produção de ambos os catalisadores mostrou-se viável tecnicamente e ambientalmente, utilizando o conceito de economia circular, criando produtos e reduzindo impactos ambientais decorrentes do descarte de resíduos líquidos (efluentes contendo corantes têxteis) e resíduos sólidos (pilhas alcalinas).

**Palavras-chave:** pilhas; reciclagem; zinco; manganês; catálise;

## ABSTRACT

In this work we studied the recovery of zinc and manganese metals for the production of catalysts from depleted alkaline batteries for application in the degradation of the reactive blue dye 5G. With the synthesized catalysts based on zinc (CZn) and manganese (CMn), photocatalytic and catalytic tests were performed, respectively, with 300 mL of dye solution at initial concentration of 100 mg L<sup>-1</sup>, kept under constant stirring along with the catalyst, during the reaction time. For the CZn catalyst, tests were performed to find a working range with good dye degradation, modifying values of catalyst dosage and adsorption time. From the results obtained, it was found that a catalyst dosage of 1 g L<sup>-1</sup> and adsorption time of 30 minutes provided approximately 80% of dye degradation. The initial pH of the dye solution was 7, since the neutral pH is close to the value found in effluents from textile industries containing the reactive blue dye 5G. For the catalyst CMn a DCCR 22 experimental planning was performed having as independent variables the pH and the dosage of catalyst, and as response variable the percentage of degradation of the reactive blue dye 5G. The optimum point found by the experimental planning was pH 1.7 and catalyst dosage of 1.2 g L<sup>-1</sup>, achieving a degradation of approximately 84%. The XRD, FTIR and SEM characterization analyses were performed in order to obtain information about the structure and morphology of the produced materials, being indicated the formation of zinc and manganese based compounds (ZnO and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Finally, the production of both catalysts proved to be technically and environmentally feasible, using the concept of circular economy, creating products and reducing environmental impacts from the disposal of liquid waste (effluents containing textile dyes) and solid waste (alkaline batteries).

**Keywords:** batteries; recycling; zinc; manganese; catalysis;

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de uma pilha alcalina desmontada.....	16
Figura 2 - Ilustração esquemática do mecanismo de fotocatalise .....	22
Figura 3 - Esquema câmara fotocatalítica .....	29
Figura 4 - Análise morfológica por MEV com ampliação de 100 vezes para amostras do: (a) ânodo; (b)catalisador CZn produzido e (c) óxido de zinco comercial e ampliação de 200 vezes para amostras do: (d) ânodo; (e) catalisador CZn produzido e (f) óxido de zinco comercial.....	34
Figura 5 - Análise morfológica por MEV com ampliação de 100 vezes para amostras do: (a) cátodo; (b) catalisador CMn produzido e ampliação de 400 vezes para amostras do: (c) cátodo; (d) catalisador CMn produzido.....	35
Figura 6 - Difratoograma de Raios-X para: (a) ânodo de pilha alcalina, (b) composto ZnO do banco de dados do <i>software</i> .....	36
Figura 7 - Difratoograma de Raios-X para: (a) catalisador CZn sintetizado, (b) composto ZnO do banco de dados do <i>software</i> .....	37
Figura 8 - Difratoograma de Raios-X para: (a) Cátodo de pilha alcalina, (b) composto ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> do banco de dados do <i>software</i> .....	38
Figura 9 - Difratoograma de Raios-X para: (a) catalisador CMn sintetizado, (b) composto ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> do banco de dados do <i>software</i> .....	38
Figura 10 - Espectro FTIR do: (a) ânodo e (b) catalisador CZn sintetizado .....	40
Figura 11 - Espectro FTIR do: (a) cátodo e (b) catalisador CMn sintetizado.....	41
Figura 12 – Análise do efeito de variação de pH na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 5G .....	44
Figura 13 – Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando catalisador CZn em diferentes pH ( $C_{inicial} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $d_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$ e $t_{ads} = 30 \text{ min}$ ).....	45
Figura 14 – Análise do efeito de variação de dosagem de catalisador na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 5G .....	46
Figura 15 - Análise do efeito da variação do tempo de adsorção na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 5G .....	47
Figura 16 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G com catalisador CZn pelo processo de fotocatalise ( $C_{inicial} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7, $t_{ads} = 30 \text{ min}$ , $d_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$ ) .....	48
Figura 17 - Distribuição de resíduos: valores previstos pelo modelo em relação aos	

valores observados nos experimentos para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G com o catalisador CMn.....	51
Figura 18 - Superfície de resposta para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G com o catalisador CMn em função da dosagem de catalisador e pH .....	52
Figura 19 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando catalisador CMn em condições operacionais do ponto ótimo ( $C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $d_{\text{cat}} = 1,2 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 1,7$ ) .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição mássica percentual aproximada de uma pilha alcalina .....	16
Tabela 2 - Classificação de corantes têxteis conforme estrutura química.....	18
Tabela 3 - Classificação de corantes conforme fixação à fibra .....	19
Tabela 4 - Planejamento experimental DCCR 2 <sup>2</sup> com duas variáveis independentes para os ensaios de catálise utilizando-se o catalisador CMn .....	31
Tabela 5 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotólise em diferentes valores de pH inicial da solução .....	42
Tabela 6 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise em diferentes valores de pH inicial da solução .....	43
Tabela 7 – Valores dos parâmetros ajustados do modelo de pseudoprimeira ordem para os dados cinéticos obtidos pelos processos de fotocatalise em diferentes valores de pH.....	45
Tabela 8 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise utilizando o catalisador CMn, em diferentes valores de pH ( $C_{inicial} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $m_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$ ) .....	49
Tabela 9 – Resultados do delineamento experimental DCCR 2 <sup>2</sup> com 2 variáveis independentes em ensaios de catálise de degradação do corante azul reativo 5G com o catalisador CMn .....	49
Tabela 10 - Efeitos para os fatores avaliados na degradação do corante azul reativo 5G .....	50
Tabela 11 - ANOVA para degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise com o catalisador CMn.....	52
Tabela 12 – Valores dos parâmetros ajustados do modelo de pseudoprimeira ordem para os dados cinéticos obtidos pelo processo de catálise .....	54

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	<b>12</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Lixo eletrônico</b>	<b>13</b>
<b>3.2</b>	<b>Pilha alcalina</b>	<b>15</b>
<b>3.3</b>	<b>Resíduos líquidos contendo corantes têxteis</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b>	<b>24</b>
<b>4.1</b>	<b>Coleta e desmantelamento das pilhas</b>	<b>24</b>
<b>4.2</b>	<b>Lixiviação e preparo dos catalisadores</b>	<b>24</b>
<b>4.3</b>	<b>Preparo das soluções de corante</b>	<b>25</b>
<b>4.4</b>	<b>Análises de caracterização dos catalisadores</b>	<b>25</b>
4.4.1	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	26
4.4.2	Difração de Raios-X (DRX)	26
4.4.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	26
<b>4.6</b>	<b>Ensaio de degradação do corante</b>	<b>27</b>
4.6.1	Ensaio de fotólise	28
4.6.2	Ensaio de fotocatalise utilizando o catalisador CZn	28
4.6.3	Ensaio de catálise utilizando o catalisador CMn	30
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	33
5.1.2	Difração de Raios-X	36
5.1.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	39
5.2.1	Ensaio de fotólise	42
5.2.2	Ensaio de fotocatalise utilizando o catalisador CZn	42
5.2.3	Ensaio de catálise utilizando o catalisador CMn	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia da informação e comunicação, houve um crescimento acentuado nas vendas de produtos eletrônicos de curta duração. Acompanhando esse crescimento, a geração de lixo eletrônico (*e-waste*) tornou-se um problema de risco principalmente para o meio ambiente e para a saúde humana (NETO; CORREIA; SCHROEDER, 2017; DIAZ; LISTER, 2018; LEE et al., 2018). Quando este tipo de resíduo é descartado de forma incorreta, são observados diversos prejuízos causados a todo ecossistema. No aspecto ambiental, por possuírem metais tóxicos em sua composição, o descarte inadequado de resíduos eletrônicos em aterros e lixões faz com que o percolado não tratado seja uma das principais fontes de contaminação do solo e por conseguinte do lençol freático e dos recursos hídricos (MARQUES et al., 2020).

Os resíduos eletrônicos muitas vezes são descartados sem intenção de reutilização ou reciclagem e a grande preocupação de entidades ambientais é sua composição, pois apresentam carga considerável de metais pesados, tais como chumbo, níquel, zinco, manganês, ferro, cobalto, lítio, entre outros (CAIADO et al., 2017; MARQUES et al., 2020; OHAJINWA et al., 2018).

A exposição à estes metais, causa graves danos à saúde humana, como doenças cardiovasculares, afetando os sistemas respiratório, gastrointestinal e nervoso, além de apresentar caráter carcinogênico que pode afetar rins e fígado (CABRAL et al., 2019; HAMADE et al., 2020; MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2008). As doenças se desenvolvem em virtude das características fisiológicas do organismo humano, por meio de bioacumulação desses metais (MARQUES et al., 2020).

As estratégias atuais de gerenciamento de lixo eletrônico são a reciclagem e o sistema de logística reversa (DIAZ; LISTER, 2018). Segundo Zhang, He e Han (2020), o setor de reciclagem vem demonstrando grande evolução no mercado devido a presença de metais de alto valor comercial encontrados nesse tipo de resíduo. Por sua vez, o sistema de logística reversa consiste no fabricante recolher o resíduo eletrônico, após esgotamento de sua vida útil, e então o material pode ser reutilizado, reciclado ou descartado apropriadamente (DAT et al., 2012; DIAZ; LISTER, 2018). Dentre as tecnologias de recuperação dos metais da fração de resíduo reciclada podemos citar a pirometalurgia e hidrometalurgia.

Em meio as classes geradoras de lixo eletrônico, pode-se destacar o setor de

pilhas e baterias, que vem apresentando perspectiva de crescimento no mercado devido a sua versatilidade e fácil aquisição (BALDE et al., 2017). As pilhas e baterias são classificadas conforme sua composição e as principais são as baterias a base de íons lítio e pilhas a base de zinco (alcalinas e zinco-carbono) (SUN et al., 2015).

O mercado das pilhas alcalinas envolveu cerca de US\$17,3 milhões em 2019 (DUBLIN, 2020). Segundo Technavio (2020) o crescimento de mercado de pilhas alcalinas será de 1,09% até o ano de 2024. Essa ascensão das pilhas alcalinas está relacionada à algumas vantagens que esta tem em relação à pilha de zinco-carbono como maior vida útil e maior densidade de energia (DALAROSA, 2020).

A pilha alcalina é composta pelo ânodo que possui zinco metálico em pó e hidróxido de potássio, além do cátodo de dióxido de manganês e grafite em pó. O ânodo é protegido por um invólucro de nylon, enquanto o cátodo é envolto por uma capa de aço niquelada (AGOURAKIS et al., 2006; DA SILVA et al., 2011).

A aplicabilidade de metais recuperados de pilhas esgotadas é vasta, sendo que segundo Campiotti e Giordano (2015), os metais podem ser utilizados como pigmentos e corantes, catalisadores, aditivos em produtos como tintas de alta resistência, entre outros. Ainda segundo Campiotti e Giordano (2015), os metais zinco e manganês podem ser aplicados como catalisadores em processos de tratamento de efluentes líquidos por fotocatalise ou catálise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea baseia-se na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) com o uso de catalisadores e luz ultravioleta, promovendo a conversão de poluentes orgânicos em compostos de menor toxicidade como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ácidos orgânicos e minerais, entre outros (LEE et al., 2018). Por outro lado, na catálise, é requerido o emprego apenas do catalisador.

Em meio os setores produtivos com relevante geração de resíduos líquidos, podemos citar a indústria têxtil, que consome grandes volumes de água para tingimento e lavagem de tecidos. O descarte de águas residuais contendo corantes e produtos químicos torna-se um problema de grande impacto ambiental, sendo requerido tratamento adequado, como a fotocatalise (YAQOOB et al. 2020).

Dessa forma, o objetivo do trabalho foi produzir catalisadores metálicos de zinco e manganês, a partir de resíduos de pilhas alcalinas esgotadas, como alternativa para descarte deste resíduo. Sua aplicabilidade foi avaliada por meio de ensaios de degradação catalítica do corante azul reativo 5G, tendo assim, um tratamento alternativo para ambos os resíduos sólido e líquido supracitados.

## **2 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral do trabalho foi recuperar zinco e manganês a partir de pilhas alcalinas exauridas por meio de lixiviação ácida para produção de catalisadores e aplicação na degradação catalítica do corante azul reativo 5G.

### **3.2 Objetivos específicos**

- Recuperar zinco e manganês e sintetizar dois catalisadores a base desses materiais recuperados pelo método de lixiviação ácida;
- Caracterizar quimicamente e morfologicamente os catalisadores produzidos;
- Avaliar a eficiência catalítica/fotocatalítica de degradação do corante têxtil azul reativo 5G em solução aquosa empregando-se os catalisadores produzidos;
- Determinar condições operacionais que maximizem a degradação do corante azul reativo 5G com os catalisadores em estudo.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Lixo eletrônico

A competitividade no mercado tecnológico promove queda no preço de produtos, fazendo com que aumente a taxa de rotatividade de produtos eletrônicos com constantes trocas pelo consumidor. O padrão do ciclo de vida de um produto eletroeletrônico é produção, consumo e descarte (ARAIN et al. 2020; BALDE et al., 2017; ISLAM; HUDA, 2019; FORTI et al., 2019). Porém, com esse comportamento fomentado pelo mercado e com constantes avanços da tecnologia, o consumidor compra novos aparelhos e descarta o aparelho antigo, mesmo este estando em condições normais de uso.

Segundo Forti et al. (2019), os equipamentos elétricos e eletrônicos se tornam lixo eletrônico a partir do momento em que param de funcionar e/ou são descartados sem intenção de nova utilização. Em seu relatório anual, a organização das Nações Unidas (ONU) divulgou que no ano de 2019 a geração de lixo eletrônico foi de 53,6 toneladas métricas, correspondendo a aproximadamente 7,3 kg por pessoa. Desses, apenas 17,4% foram reciclados e os 82,6% restantes tiveram destino incerto (NAÇÕES UNIDAS, 2020). Esses números impressionam, pois representam um problema tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana (ISLAM; HUDA, 2019). O descarte inadequado desse tipo de resíduo resulta em problemas de contaminação devido à sua alta carga de metais tóxicos que contaminam solos, águas subterrâneas, rios e lagos e podem se acumular em toda a cadeia alimentar (BALDE et al., 2017; ISLAM; HUDA, 2019).

No ano de 2010, entrou em vigor a lei nº 12305 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a qual estabelece como deve ocorrer o gerenciamento de resíduos sólidos. As metas da lei consistem na não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamentos dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente correta (BRASIL, 2010). Os resultados após implementação da lei não foram eficientes pois há ausência de fiscalização no cumprimento das legislações municipais, estaduais e federais (RARR, 2017).

Apesar de ser considerado resíduo perigoso, o lixo eletrônico possui atratividade pelo seu teor significativo de metais valiosos, como ouro, alumínio, zinco, mercúrio, chumbo, manganês, cobre, cobalto, lítio, entre outros (NETO; CORREIA;

SCHROEDER, 2017). Com isso, a recuperação desses metais apresenta potencial econômico no mercado, tornando a reciclagem de resíduos eletrônicos economicamente viável, agregando-se valor aos produtos obtidos além de reduzir seu descarte inadequado (NETO; CORREIA; SCHROEDER, 2017; MAIRIZAL et al., 2021).

Outro aspecto relevante acerca da recuperação de metais pesados de resíduos, consta no fato de que com a exploração de minérios, estes tornam-se cada vez mais escassos na natureza, todavia são encontrados em altas concentrações em resíduos eletrônicos (SETHURAJAN et al., 2019). Dessa forma, a reciclagem e/ou recuperação desses metais vêm se tornando cada vez mais promissora.

Dentre as tecnologias de recuperação dos metais de resíduos eletrônicos, reportam-se na literatura os processos baseados na pirometalurgia e hidrometalurgia. O processo pirometalúrgico é realizado utilizando técnicas de recuperação e refino de metais em altas temperaturas (GASPER et al., 2013). Entre suas vantagens destaca-se o baixo consumo de água e a mínima geração de resíduos líquidos que necessitem tratamento e as principais desvantagens são o alto consumo de energia e a emissão de gases tóxicos (CAMPIOTTI; GIORDANO, 2015; GASPER et al., 2013). Os processos hidrometalúrgicos consistem basicamente em recuperar o metal de interesse por meio de lixiviação ácida ou básica (CAMPIOTTI; GIORDANO, 2015; SETHURAJAN et al., 2019). Sua principal vantagem é utilizar menos energia no processo, porém pela necessidade do uso de produtos químicos para recuperação dos metais, assim este acaba gerando resíduos líquidos que necessitam de posterior tratamento (DIAZ; LISTER, 2018; SINHA et al., 2018).

Os resíduos eletrônicos são divididos em 2 classes, sendo elas classe I composta por resíduos perigosos e classe II composta por resíduos não perigosos (ARAUJO, 2015). Dentre os resíduos perigosos citam-se as pilhas e baterias, que vêm apresentando crescimento no mercado devido a versatilidade e fácil aquisição. As pilhas e baterias são amplamente utilizadas como acumuladores e/ou fonte de energia presentes em diversos dispositivos portáteis do cotidiano como controles remotos, aparelhos celulares, brinquedos, calculadoras, relógios, rádios, entre outros (ABID CHAREF et al., 2017). Consequentemente, em função da curta vida útil das pilhas e baterias, grandes volumes de lixo eletrônico desse tipo de resíduo vêm sendo gerados. Tendo em vista a necessidade de uma destinação adequada para estes, mediante a sua composição, indica-se a presença de metais com potencial de

recuperação (EBIN et al., 2017; HAMADE et al., 2020; PARK et al., 2021).

### 3.2 Pilha alcalina

Pilhas e baterias são comercializadas para diferentes tipos de uso e são classificadas como primárias (não recarregáveis) e secundárias (recarregáveis). Entre as não recarregáveis, destacam-se as pilhas alcalinas, pilhas zinco-carbono e baterias de lítio (REDDY, 2011), predominando o mercado de baterias portáteis (EBIN et al., 2017). A primeira pilha foi construída por Alessandro Volta em meados de 1800 com o objetivo de mostrar que a mesma possuía eletricidade quando havia contato mútuo entre condutores de diferentes espécies, e desde então diversas modificações tecnológicas consolidaram a ampla comercialização, pois são utilizadas para os mais variados fins (BONI, 2007; CARLA; GOMES; MELO, 2013; LIMA e MERÇON, 2011).

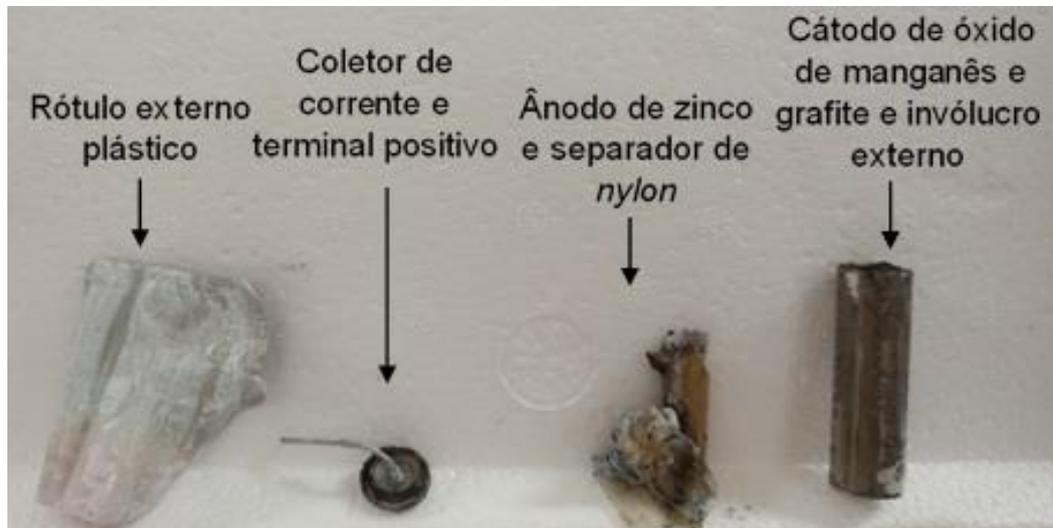
Georges Lionel Lechanché foi um engenheiro francês que desenvolveu o primeiro protótipo da atual pilha de zinco-carbono, em 1866 (DA SILVA et al., 2011; WOLFF, 2001). Comercialmente conhecida como “pilha comum”, sua composição se dá por um bastão de grafite inserido em uma mistura de carbono em pó e dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) atuando como cátodo, imerso em uma pasta úmida contendo também cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) e/ou cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) funcionando como eletrólito. Estes, ficam contidos em um recipiente de cilíndrico de zinco que atua como ânodo e para evitar contato entre eles, um separador de papelão ou de plástico é utilizado (DA SILVA et al., 2011; VIEIRA et al., 2013).

Com o objetivo de aumentar a vida útil das pilhas zinco-carbono, foi desenvolvida a pilha alcalina. Em sua composição, o cátodo é constituído por uma mistura eletrolítica de dióxido de manganês e grafite em pó, enquanto o ânodo é composto por zinco em pó. O eletrólito é composto por uma solução de hidróxido de potássio (KOH) com uma determinada quantidade de óxido de zinco (ZnO) (DA SILVA et al., 2011; INMETRO, 2012). Como reportado por Agourakis et al. (2006), o ânodo e o cátodo são separados por papel ou *nylon* e envoltos por uma capa de aço niquelado. Na Figura 1, apresentam-se os componentes de uma pilha alcalina desmontada.

Conforme apresentado na Tabela 1, os metais manganês, zinco e ferro são encontrados em maior quantidade na composição mássica (m/m) de pilhas alcalinas. Embora seja proibido o uso de cádmio, mercúrio e chumbo em sua composição, ainda há fabricantes que comercializam pilhas irregulares que contém esses e outros metais

tóxicos em suas composições (INMETRO, 2012).

**Figura 1 - Componentes de uma pilha alcalina desmantelada**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Tabela 1 - Composição mássica percentual aproximada de uma pilha alcalina**

Componentes	Fração mássica (% m/m)
dióxido de manganês	30 - 40
aço niquelado	17 - 23
zinco	15 - 16
ferro	0,06 - 0,50
hidróxido de potássio	3,5 - 5
grafite	2 - 6
latão, plástico, papel, entre outros	3 - 6

Fonte: Adaptado de (AGOURAKIS et al., 2006; HAMADE et al., 2020; MICHELIS et al., 2007; RORIZ et al., 2010; VIEIRA et al., 2013)

Como tentativa de minimizar o impacto ambiental negativo do descarte de pilhas e baterias usadas, em 1999 entrou em vigor a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 257 (CONAMA, 1999). Todavia, em novembro de 2008 o CONAMA revogou essa Resolução para entrar em vigor a Resolução do CONAMA nº 401, que estabeleceu limites de concentração de substâncias químicas na composição de pilhas e baterias e considera como inadequado o descarte de pilhas e baterias em local de céu aberto, queima a céu aberto, lançamento em aterros não licenciados, praias, terrenos baldios, esgotos ou áreas sujeitas a inundações (DALAROSA, 2020; CONAMA, 2008).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, juntamente com a Resolução do CONAMA nº 401 em suas disposições, institui como obrigação a implementação do

sistema de logística reversa pelos estabelecimentos de comercialização e fabricantes frente descarte de pilhas e baterias gastas (PNRS, 2010). Esse sistema consiste basicamente em o consumidor descartar as pilhas e baterias inutilizadas em pontos específicos de coleta, e o próprio fabricante destinar o resíduo conforme necessidade. A reciclagem de materiais contidos em pilhas pode ser feita quase em sua totalidade, utilizando-se de processos químico ou térmico (ABINEE, 2010). Porém, apenas uma pequena parcela dos resíduos de pilhas gerados são reciclados (ABID CHAREF et al., 2017; PARK et al., 2021).

Dentre os produtos obtidos a partir da reciclagem de pilhas alcalinas, apresentam-se principalmente compostos de zinco e manganês que podem ser aplicados em diversas áreas, como a produção de catalisadores (PARK et al., 2021). Os catalisadores a base de zinco e manganês, que podem ser sintetizados de pilhas alcalinas, apresentam atividade catalítica para a degradação de diversos tipos de poluentes orgânicos, sendo estes amplamente empregados no processo de catálise e fotocatálise heterogênea (HASEGAWA et al., 2003; KUMAR e RAO, 2015; LEE et al., 2018; PARK et al., 2021; ZAMMIT et al., 2015). Conforme reportado na literatura, esses processos são potencialmente aplicáveis no tratamento de efluentes industriais líquidos, como é o caso de águas residuais contendo corantes têxteis (BÜRGER, 2011; GIRALDI, et al., 2016; ZHANG, 2012).

### **3.3 Resíduos líquidos contendo corantes têxteis**

O descarte inadequado de efluentes industriais no meio ambiente tem causado grande preocupação, pois sua composição pode apresentar compostos tóxicos e prejudiciais aos seres vivos, variando entre compostos orgânicos e inorgânicos (ARAÚJO et al., 2016; CAHINO et al., 2019).

Entre os compostos orgânicos, cita-se a água residual gerada pela indústria têxtil, que vêm carregada de corantes tóxicos e que se descartada inadequadamente, causa sérios danos aos corpos hídricos, como a dificuldade para ocorrer processos naturais, como a fotossíntese, aumento na carga da matéria orgânica e redução da oxigenação no ambiente aquático, assim como provocar alteração na coloração da água apresentando baixa biodegradabilidade (CAHINO et al., 2019; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Como os corantes e os finos fragmentos de tecidos, advindos do processo de tingimento, possuem estrutura química orgânica, os níveis

de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) são elevados nesse tipo de efluente (WAKKEL; KHIARI; ZAGROUBA, 2019).

Os corantes têxteis são classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo método pelo qual são fixados à fibra têxtil. Na Tabela 2, são apresentadas algumas características relativas a cada classe conforme a classificação de corantes têxteis em relação à estrutura química (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Tabela 3, por sua vez, apresenta-se a classificação conforme os processos envolvidos na fixação do corante à fibra, assim como algumas características.

**Tabela 2 - Classificação de corantes têxteis conforme estrutura química**

<b>Classe</b>	<b>Características</b>
Corantes azo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corante sintético muito utilizado comercialmente por possuir alta fixação;</li> <li>• Possuem estruturas químicas com grupamento (-N=N-);</li> <li>• Os agrupamentos estão ligados principalmente ao anel de benzeno ou naftaleno.</li> <li>• Altamente tóxico, então foi proibido em alguns países.</li> </ul>
Corantes antraquinona	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corante natural;</li> <li>• São baseados em uma estrutura fundamentalmente sem cor, dessa forma, é possível obter uma cartela variada de cores e tonalidades para essa classificação;</li> <li>• São resistentes a biodegradação comparados com corantes azo;</li> </ul>
Corantes metálicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Átomos de metais como cobre, cromo e cobalto auxiliam no processo de fixação do corante à fibra têxtil;</li> <li>• Deixam a fibra mais opaca;</li> <li>• Geram efluentes mais tóxicos;</li> </ul>
Corantes indigoide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muito usado no tingimento de lã, linho e algodão;</li> <li>• Conhecidos por atribuir coloração azul <i>jeans</i> nas roupas;</li> <li>• Dois grupos doadores de elétrons e dois grupos receptores de elétrons estão ligados ao anel benzênico;</li> <li>• Devido a sua estrutura, é pouco solúvel em água.</li> </ul>

**Fonte: Adaptado de LOPES, 2017; ZANONI, YANAMAKA, 2016**

Existem vários métodos que são convencionalmente empregados para o tratamento de efluentes líquidos provenientes de indústrias têxteis. Dentre eles destacam-se a coagulação/floculação, separação por membranas, sedimentação simples, lodo ativado, adsorção. Em meio a estes, o processo de coagulação/floculação é o mais utilizado, pois apresenta boa eficiência no tratamento

desse resíduo líquido. Em contrapartida, gera grandes quantidades de lodo devido aos reagentes químicos a base de ferro ou alumínio adicionados ao processo, tornando-se um problema, pois este precisa ser seco e encaminhado a aterros químicos especiais (GUARATINI; ZANONI, 2000; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013; SILVA, 2013).

**Tabela 3 - Classificação de corantes conforme fixação à fibra**

<b>Classe</b>	<b>Caraterística</b>
Reativos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contém um grupo eletrolítico capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas;</li> <li>• Possuem alta solubilidade em água;</li> <li>• Estabelecem ligações covalentes entre corante e a fibra e assim garantem estabilidade na coloração do tecido.</li> </ul>
Azoicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessita adição de um sal de diazônio solúvel para reagir com o agente de acoplamento também solúvel;</li> <li>• O corante insolúvel se forma sobre os poros da fibra.</li> </ul>
Ácidos ou aniônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possuem como base substâncias com estrutura química azo, antraquinona, azina, entre outros;</li> <li>• A fixação ocorre via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontos de hidrogênio.</li> </ul>
Catiônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A fixação ocorre através dos sítios positivos do corante com os sítios negativos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio;</li> <li>• No tingimento utiliza-se ácido acético para garantir maior fixação do corante na fibra.</li> </ul>

**Fonte: Adaptado de LOPES, 2017; ZANONI, YANAMAKA, 2016**

Como alternativa para o tratamento de resíduos líquidos têxteis, citam-se os processos oxidativos avançados (POA's), que consistem basicamente na mineralização do poluente pela geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  com alto poder oxidante, degradando corantes ou compostos orgânicos do efluente. Os POA's são caracterizados por transformar parcial ou totalmente os poluentes em outros compostos mais simples como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou substâncias menos tóxicas (ARAÚJO et al., 2016; FIOREZE et al., 2013). Os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem ser gerados a partir da combinação de oxidantes, como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou ozônio ( $\text{O}_3$ ) ou até reações induzidas por radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; FIOREZE et al., 2013). Neste âmbito, enquadra-se o processo de fotocatalise heterogênea, fotólise e catálise que apresentam potencial para a

degradação de corantes têxteis (FERREIRA et al., 2018; LEE et al., 2018; WANG, 2020).

### 3.4 Fotólise

O processo de fotólise pode ser empregado na degradação de poluentes orgânicos em efluentes líquidos, sendo requerida apenas de uma fonte de luz, que pode ser solar ou ultravioleta UV. Seu princípio baseia-se no potencial do poluente absorver a radiação incidida, promovendo-se reações que causam sua degradação, sendo representada seu início na Equação 1 e a reação global na Equação 2 (KATSUMATA, 2014). Para potencializar o processo de degradação é possível adicionar oxidantes como o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que auxilia na formação de radicais hidroxila que auxiliam nas reações quebra da estrutura orgânica do poluente (KATSUMATA, 2014; DE SÁ, et al., 2020).



Lima e Sikora (2015) estudaram a viabilidade de degradação de corantes pelo processo de fotólise. No estudo foram avaliados os corantes azul de bromotimol, violeta de genciana, azul de metileno e alaranjado de metila, todos com concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo os dois primeiros corantes totalmente degradados ao final do tempo total de reação. Lima, Almeida e Paula (2016) avaliaram a degradação do corante azul reativo 5G (pH inicial 3,8 e concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo do processo de fotólise com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), alcançando 91,8% de degradação.

### 3.5 Catálise heterogênea

Em meio as diversas aplicações das reações catalíticas heterogêneas na indústria química como por exemplo a síntese de biodiesel, que possui como vantagem a capacidade de gerar produtos de melhor qualidade, apresenta-se a possibilidade de emprego dessas também como tratamento alternativo para efluentes

líquidos contendo compostos orgânicos em sua composição (SAMPAIO, 2008). Um processo catalítico heterogêneo consiste no uso de um catalisador sólido que atua na aceleração de reações químicas para a quebra das moléculas do poluente orgânico, o qual está presente em fase líquida. A ativação do catalisador ocorre pelo contato do sólido com o poluente líquido, sem necessidade de exposição à alguma fonte de radiação de luz (ARCANJO et al., 2018).

Uma reação catalítica heterogênea, leva em consideração sete etapas, sendo elas: difusão dos reagentes (líquidos ou gasosos) do seio da fase fluida para a superfície externa do catalisador sólido; difusão das espécies reagentes dentro dos poros do catalisador; adsorção dos reagentes na superfície; reação na superfície do catalisador; dessorção dos produtos; difusão dos produtos do interior do catalisador para a superfície externa do mesmo; e difusão dos produtos da superfície externa da partícula para o seio da fase fluida (FOGLER, 2009).

Para avaliar a cinética de degradação do corante azul reativo 5G e encontrar os valores das constantes cinéticas que regem as reações catalíticas, podem ser utilizados os conceitos propostos no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Para tal, considera-se que os processos envolvidos seguem uma cinética de degradação de pseudoprimeira ordem com apenas uma espécie química sendo degradada. Além disso, é considerada que a etapa de reação na superfície é a etapa limitante e ainda que a concentração da espécie avaliada é pequena (DAS et al., 2018). A equação do modelo de pseudoprimeira ordem pode ser obtida a partir do balanço molar em reator batelada, a qual, após as devidas considerações, descreve o perfil de concentração em função do tempo (Equação 3) (HERMANN, 2010; CHEN et al., 2017).

$$C = C_0 \exp^{-k \cdot t} \quad (3)$$

sendo:

$C_0$  - concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$k$  - constante cinética de reação ( $\text{min}^{-1}$ )

$C$  - concentração do corante decorrido determinado tempo de reação ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$t$  - tempo (min)

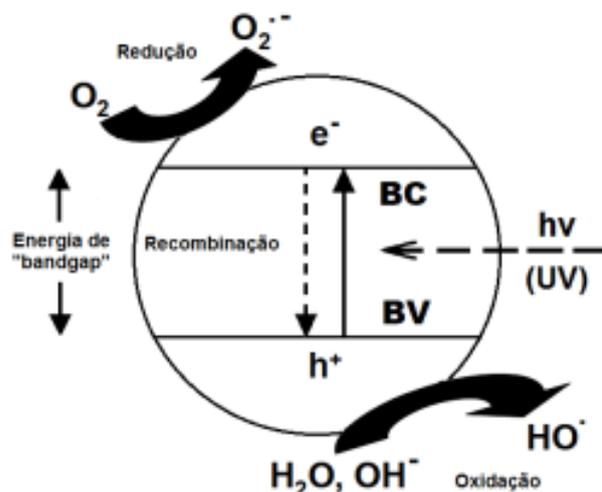
Muitos pesquisadores investigam métodos para elevar a eficiência de degradação de corantes a partir da catálise heterogênea. Dulman et al. (2012), avaliaram a degradação do corante Alaranjado Ácido 10 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), com o uso de um

catalisador de Cu(II) em um polímero quelante macro poroso funcionalizado com dietilenotriamina e utilizando como auxiliar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo 94% de degradação. Nguyen et al. (2011), estudaram a utilização de catalisadores heterogêneos constituídos por óxidos de ferro e manganês ( $\text{Fe}_2\text{MO}_4$ ) na degradação de Alaranjado de metila com concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , obtendo resultados satisfatórios com até 100 % de degradação no tempo reacional do estudo (120 min).

### 3.6 Fotocatálise heterogênea

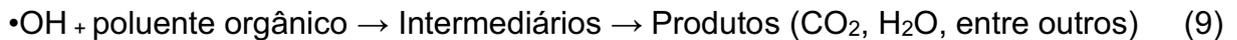
O processo de fotocatálise heterogênea consiste na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) pela incidência de luz ultravioleta (UV) e presença de um catalisador sólido. Os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados agem oxidando o contaminante orgânico, degradando-o (CERETTA et al., 2020; LEE et al., 2018; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Hasegawa et al. (2003) e Fioreze et al. (2014), reportam ainda que durante o processo de fotocatálise heterogênea, pode ocorrer a ativação do semiconductor (catalisador sólido), por meio da luz solar ou luz UV artificial em que é gerado o par elétron-lacuna ( $h\nu$ ). Os catalisadores absorvem fótons que possuem energia maior ou igual que seu *bandgap* (região entre banda de valência e banda de condução), isso resulta na migração de elétrons para a banda de condução e geração de lacunas na banda de valência, resultando em reações de oxidação/redução. O esquema do processo de fotocatálise está representado na Figura 2.

Figura 2 - Ilustração esquemática do mecanismo de fotocatálise



Fonte: Adaptado de PINTO, MACHADADO, RUOTOLO (2014)

Para ocorrer o processo de fotocatalise heterogênea, o poluente a ser tratado precisa estar na fase líquida, enquanto o semicondutor em sua forma sólida (REAL, 2019). Catalisadores como óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente utilizados devido à sua estabilidade, baixa toxicidade e seu alto poder oxidante (energia de *bandgap* de 3,2 - 3,7 eV) (LEE et al., 2018). Todavia, o catalisador mais amplamente utilizado é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (NAVIDPOUR et al., 2017). As reações de degradação do poluente orgânico com um catalisador são representadas nas Equações (4) a (9) (LEE et al., 2018; NAVIDPOUR et al., 2017).



Os poluentes orgânicos fazem parte de um extenso grupo de substâncias químicas que possuem como propriedade alta estabilidade química, fotoquímica e uma lenta taxa de biodegradação (TCHINSA et al., 2021). Como consequência da bioacumulação, tornam-se tóxicos para o ambiente aquático. Dentre as classes destacam-se principalmente os corantes têxteis, antibióticos e pesticidas (YAQOOB et al., 2020; TCHINSA et al., 2021).

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Os procedimentos serão divididos em etapas que envolvem a síntese dos catalisadores à base de zinco e manganês, a partir de pilhas alcalinas exauridas, e também a avaliação de atividade catalítica dos catalisadores na degradação do corante têxtil azul reativo 5G.

### 4.1 Coleta e desmantelamento das pilhas

As pilhas foram recolhidas na cidade de Francisco Beltrão, em pontos de coleta. A triagem foi feita por marca, sendo escolhidas as pilhas alcalinas modelo AA da marca ®Duracell, por sua ampla disponibilidade no mercado e para obter-se um produto mais homogêneo.

O desmantelamento das pilhas ocorreu de forma manual, com auxílio de uma serra para metais (12 in) e alicates, utilizando-os para corte e abertura do invólucro de metal que reveste a pilha. Após abertas, o invólucro de *nylon* que reveste o ânodo foi retirado e os dois principais componentes da pilha foram separados, sendo eles a pasta que possui material anódico, e é composta basicamente por zinco e a pasta com material catódico que é constituída de  $MnO_2$  e grafite em pó. Em seguida, foram realizadas as etapas de lixiviação empregando-se o ânodo para produção do catalisador a base de zinco e o cátodo para produção do catalisador a base de manganês.

### 4.2 Lixiviação e preparo dos catalisadores

Após separação dos componentes das pilhas, o ânodo composto principalmente por zinco foi lavado com 250 mL de água destilada, seguindo para filtração à vácuo e posterior secagem em estufa à 120 °C por 12 h. Como soluções lixiviadoras, foram preparadas soluções de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ), ambas com concentração de 1 mol  $L^{-1}$ . A lixiviação ocorreu com 15 g de sólido seco, dissolvido em 375 mL da solução de  $H_2C_2O_4$  (1 mol  $L^{-1}$ ). Essa mistura ficou sob agitação constante por 2 h na temperatura de 60 °C. Após esse processo, foi adicionado 375 mL da solução de  $H_2SO_4$  (1 mol  $L^{-1}$ ) na mistura, a qual permaneceu sob agitação constante por 1 h em temperatura de 30 °C. O material resultante da

lixiviação foi separado em filtração à vácuo e seco em estufa à 100 °C com posterior calcinação em mufla à 500 °C por 2 h (GALLEGOS et al., 2013). O material produzido foi macerado e então obtido o catalisador denominado CZn.

Com o cátodo, foi produzido um catalisador à base de manganês e sua produção foi feita após moagem da pasta catódica. Os procedimentos empregados foram baseados em metodologia apresentada por Neto (2015) com adaptações. O material foi lavado com uma solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> P.A Anidrol 98%) na razão de 200 mL por grama de pasta, em temperatura entre 50 e 60 °C por 20 min. Em seguida, a solução foi filtrada à vácuo, e o material resultante foi seco em estufa por 12 h à 120 °C, seguido por calcinação em mufla à 500 °C por 5 h. O catalisador foi denominado CMn.

### 4.3 Preparo das soluções de corante

O corante têxtil utilizado nesse estudo foi o corante azul reativo 5G (Marca: Texpal), sendo caracterizado como um corante azo empregado na indústria têxtil para tingimento de *jeans*. Inicialmente o corante foi seco em estufa à 100 °C por 1 h, em seguida preparou-se a solução a partir da dissolução de 0,1 g do corante seco para cada 1 L, sendo o volume perfeito com água destilada, para obter uma solução de concentração inicial de aproximadamente de 100 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.4 Análises de caracterização dos catalisadores

Diferentes técnicas foram usadas para avaliar características químicas, texturais, estruturais e morfológicas dos catalisadores produzidos. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada pois proporciona a obtenção de dados sobre a morfologia e a estrutura dos catalisadores.

Com a análise de difração de Raios-X (DRX) pode-se identificar o tipo de estrutura cristalográfica de materiais, dessa forma, foi empregada para identificação estrutural dos catalisadores. A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) visa a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores que podem interagir com o corante azul reativo 5G. Assim, a análise dos espectros FTIR pode contribuir para a compreensão do mecanismo de catálise ou fotocatálise que ocorre nos processos em estudo.

#### 4.4.1 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

A técnica de MEV fornece imagens ampliadas centenas de vezes com as quais é possível coletar algumas informações da organização estrutural e da morfologia dos materiais analisados (COSTA, 2015). As amostras foram dispostas em uma placa de ouro e acopladas no equipamento, que por sua vez promove a varredura da amostra. A imagem resultante formou-se devido a interação que ocorre entre o feixe de elétrons incidente com os átomos da amostra (COSTA, 2015). A análise foi realizada na central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, com o equipamento da marca Hitachi, modelo 3000.

#### 4.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas pela técnica DRX na central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, em um equipamento da marca Bruker modelo Mini flex 600, operado com velocidade de varredura de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Essa técnica consiste na incidência de Raios-X sobre a amostra, registrando-se todas as difrações estruturalmente possíveis. Pela análise dos difratogramas é possível identificar se trata-se de uma estrutura cristalina ou amorfa (BATISTA, 2015). Os resultados obtidos foram analisados no *software Crystallographica Search-Match*, analisando-se a estrutura cristalina dos catalisadores, do ânodo e do cátodo das pilhas alcalinas utilizados como matéria prima. Assim, buscou-se avaliar se havia similaridade das estruturas dos materiais analisados com os compostos de interesse a serem produzidos como o óxido de zinco (ZnO) e o mineral hetaerolita ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ).

#### 4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de determinar os grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores produzidos, foi realizada a análise FTIR, que possui como princípio a absorção da radiação emitida pelo equipamento que é convertida em vibrações moleculares. As amostras foram previamente secas em estufa de secagem, maceradas e misturadas com uma pequena quantidade de brometo de potássio (KBr). Em seguida, foram prensadas até a formação de uma pastilha fina. Os espectros

foram coletados pela técnica de refletância difusa entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em um equipamento da marca Perkin Elmer e modelo Frontier na central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

#### 4.5 Determinação da concentração de corante

Para determinar a concentração do corante têxtil azul reativo 5G em solução aquosa foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) no comprimento de onda de maior absorção do corante. Assim, para as leituras de absorbância das amostras foi utilizado o comprimento de onda de 614 nm. Para correlacionar a concentração do corante (Conc.) com a absorbância (Abs) de cada amostra, foi construída uma curva de calibração no intervalo de concentração do corante variando de 0 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

A Equação (10) refere-se a curva de calibração encontrada para o corante azul reativo 5G e a Equação (11) foi utilizada pra determinar a eficiência de degradação do corante, pela relação entre a concentração obtida antes e após o tratamento proposto.

$$\text{Conc. (mg L}^{-1}\text{)} = 44,627 * \text{Abs} \quad (10)$$

$$\% \text{ Degradação} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (11)$$

sendo Abs o valor de absorbância lido antes e após tratamento,  $C_0$  a concentração inicial do corante e C a concentração do corante após o processo de tratamento.

#### 4.6 Ensaios de degradação do corante

Com o intuito de avaliar a eficiência de tratamento em processos envolvendo os catalisadores produzidos, foram realizados ensaios de degradação por diferentes técnicas, sendo elas fotólise, catálise e fotocatálise. Dessa forma, a partir dos ensaios de fotólise, buscou-se avaliar o efeito apenas da luz ultravioleta (UV) na degradação do corante azul reativo 5G, a ação apenas do catalisador a partir de ensaios de catálise e por fim, com ensaios de fotocatálise, averiguou-se a ação simultânea da luz UV e do catalisador na degradação do corante. Em ensaios preliminares (dados não

mostrados), foi verificado que o catalisador CZn produzido apresenta atividade catalítica significativa apenas quando este era empregado em conjunto com a luz UV (fotocatálise). Por outro lado, o catalisador CMn apresentou atividade catalítica diretamente pelo contato com a solução, sem a presença de luz UV (catálise). Dessa forma, optou-se pela realização de estudos complementares utilizando o catalisador CZn apenas pelo processo de fotocátalise, enquanto que para o catalisador CMn foram realizados apenas ensaios de catálise.

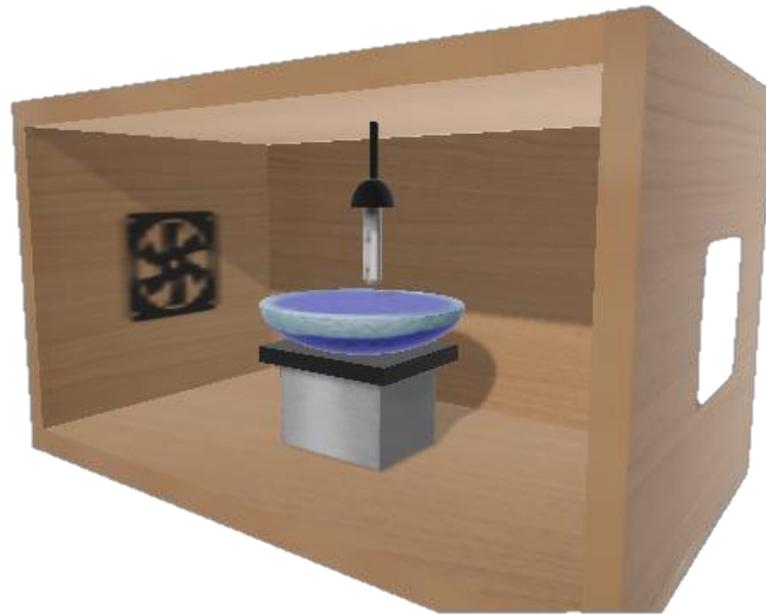
#### 4.6.1 Ensaios de fotólise

Os ensaios de fotólise ocorreram em reator batelada de vidro com volume reacional de 300 mL da solução de corante azul reativo 5G com concentração inicial  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e pH inicial ajustado para cada ensaio. Para ajuste de pH foram utilizadas soluções de ácido clorídrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), conforme pH requerido (4, 5, 7, 9 e 11). As soluções com pH abaixo de 4 não foram utilizadas, pois em ensaios preliminares foi verificada grande porcentagem de degradação do corante somente com exposição à luz UV (fotólise).

Durante o processo a solução de corante permaneceu sob agitação constante, sem catalisador, apenas com incidência de luz UV por 180 min em câmara reacional. Para acompanhamento da cinética de reação, a primeira alíquota foi coletada nos primeiros 15 minutos de reação, enquanto as outras foram coletadas a cada 30 min. As amostras foram submetidas a análise para determinação da concentração de corante ao longo do tempo, sendo as leituras realizadas em espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 614 nm.

#### 4.6.2 Ensaios de fotocátalise utilizando o catalisador CZn

Os ensaios de fotocátalise ocorreram em uma câmara fotocatalítica contendo internamente uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (Marca Osham, potência de 250 W) sem o bulbo de proteção, com emissão de luz UV diretamente sobre a mistura reacional. O esquema do reator fotocatalítico em que os ensaios foram realizados é apresentado na Figura 3.

**Figura 3 - Esquema câmara fotocatalítica**

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Os ensaios foram realizados em um reator batelada de vidro com 300 mL de solução de corante azul reativo 5G na concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e com pH inicial ajustado para o valor definido para cada ensaio. Para o ajuste do pH da solução de corante, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), conforme pH desejado. Foram realizados ensaios cinéticos com pH inicial da solução ajustado para 4, 5, 7, 9 e 11, visando a averiguar o efeito dessa variável na eficiência de degradação do corante pelo processo de fotocatalise. Além disso, acrescentou-se no reator determinada massa do catalisador CZn produzido ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

Com o intuito que ocorresse a etapa de adsorção, que compõe as etapas de uma reação fotocatalítica, o meio reacional permaneceu sob agitação constante no escuro por 30 min. Em seguida, iniciou-se a irradiação UV, mantendo a mistura sob agitação constante por 180 min. Ao longo deste período foi realizado o estudo cinético com amostragens em diferentes intervalos de tempo previamente definidos.

Para que fosse investigado o efeito da dosagem de catalisador na eficiência do processo, foram realizados ensaios fotocatalíticos com o catalisador CZn, variando-se esse parâmetro ( $0,5, 1 \text{ e } 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ). Para tanto, foi utilizado o pH inicial da solução igual a 7 e tempo da etapa de adsorção de 30 min, realizando-se o

acompanhamento da cinética de reação com amostragens em diferentes intervalos de tempo durante 180 min de irradiação de luz UV.

De forma similar, a variável tempo de adsorção também foi avaliada, sendo testados tempos de 20, 30 e 40 min, correspondendo ao período prévio a incidência de luz UV no qual o meio reacional permanece no escuro. Nesse caso, o pH inicial da solução foi fixado em 7 e a dosagem de catalisador em  $1 \text{ g L}^{-1}$ , seguindo-se os demais procedimentos apresentados anteriormente.

Ao retirar alíquotas do meio reacional para análise, estas foram centrifugadas (3000 rpm por 5 min) para separação da solução de corante e o catalisador. Posteriormente, avaliou-se a eficiência de degradação do corante ao longo do tempo por análise em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de máxima absorção do corante (614 nm), determinando a concentração antes e depois a fotocatalise.

#### 4.6.3 Ensaios de catálise utilizando o catalisador CMn

Afim de avaliar a eficiência da catálise na degradação do corante azul reativo 5G foi utilizado o catalisador CMn produzido. Os ensaios foram realizados em reator batelada de vidro com volume reacional de 300 mL de solução de corante com concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo o pH inicial e a dosagem de catalisador ajustados conforme definido para cada ensaio. Durante os ensaios, a solução permaneceu sob agitação magnética constante por 150 min. Decorrido o tempo, foi retirada uma alíquota do meio reacional para verificação da degradação do corante. Após coleta, as alíquotas foram imediatamente centrifugadas por 5 min à 3000 rpm para separação do catalisador sólido e da solução. A determinação da concentração de corante foi feita pela análise de espectroscopia UV-Vis com comprimento de onda de 614 nm.

Foram realizados ensaios preliminares, avaliando-se a influência da variação do pH inicial da solução de corante, com estudo cinético em pH 2, 4, 6, 7 e 8, mantendo-se a dosagem de catalisador fixa em  $1 \text{ g L}^{-1}$  para cada ensaio. Nesses ensaios, houve o acompanhamento da reação com amostragens em intervalos de tempo predefinidos.

Além disso, afim de otimizar os parâmetros operacionais do processo de catálise em estudo, empregou-se um delineamento experimental para realização dos

ensaios, buscando-se avaliar o efeito da combinação de duas variáveis operacionais (pH inicial da solução e dosagem de catalisador CMn). Para tal, foi escolhido o delineamento composto central reacional (DCCR)  $2^2$ , que é composto por onze ensaios, os quais referem-se ao planejamento fatorial  $2^2$  (quatro ensaios nos níveis +1 e -1), pontos axiais (quatro ensaios nos níveis +1,41 e -1,41) e ponto central (três ensaios no nível 0). Para esses ensaios, o tempo reacional foi fixo em 150 min para todos os ensaios e a variável resposta do sistema estudado foi a porcentagem de degradação, determinada por meio da Equação (11).

Na Tabela 4, apresentam-se as condições de cada ensaio para o delineamento experimental proposto, com as combinações das variáveis independentes pH e dosagem de catalisador.

**Tabela 4 - Planejamento experimental DCCR  $2^2$  com duas variáveis independentes para os ensaios de catálise utilizando-se o catalisador CMn**

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	pH	dosagem catalisador	pH	dosagem catalisador (g L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	1,5	0,5
2	1	-1	1,5	1,5
3	-1	1	2,5	0,5
4	1	1	2,5	1,5
5	-1,41	0	1,3	1,0
6	1,41	0	2,7	1,0
7	0	-1,41	2,0	0,29
8	0	1,41	2,0	1,71
9 (C)	0	0	2,0	1,0
10 (C)	0	0	2,0	1,0
11 (C)	0	0	2,0	1,0

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Os resultados dos testes de eficiência de degradação do corante propostos pelo delineamento experimental DCCR  $2^2$ , foram analisados pelo teste de *t de Student* ao nível de 5 % de significância, sendo determinados os coeficientes ajustados do modelo matemático. Com base nos resultados de degradação relacionados à influência das variáveis operacionais, foi proposta uma previsão do comportamento experimental por meio de um modelo em termos lineares e quadráticos, apresentados

na Equação (12).

$$D = a_0 + a_1 \cdot q_1 + a_2 \cdot q_2 + a_3 \cdot q_3 + b_{12} \cdot q_1 \cdot q_2 + b_{11} \cdot q_1^2 + b_{22} \cdot q_2^2 \quad (12)$$

sendo:

D = resposta experimental (porcentagem de degradação)

$q_1$  = valor de parâmetro operacional ajustado (pH inicial da solução de corante)

$q_2$  = valor de parâmetro operacional ajustado (dosagem de catalisador)

$a_0, a_1, a_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$  = são parâmetros ajustados do modelo que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

Ademais, o modelo matemático proposto foi validado pela análise de variância (ANOVA), avaliando-se ainda os parâmetros significativos do modelo. Os coeficientes do modelo foram testados pelo teste F de Fisher ao nível de 5% de significância. O modelo considerado válido quando F de Fisher calculado é maior que o F de Fisher tabelado, bem como há ausência de falta de ajuste. Foi empregada também a análise da superfície de resposta, identificando-se as condições ótimas de operação do ponto de vista estatístico, ou seja, combinação que maximiza a degradação do corante azul reativo 5G, no que tange as variáveis independentes avaliadas.

A partir das condições otimizadas indicadas pela análise estatística, foi realizado um ensaio cinético com o corante azul reativo 5G na concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e pH e dosagem de catalisador CMn identificadas como ótimas pelo planejamento experimental, sendo elas pH 1,74 e dosagem de catalisador de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ . Para avaliação da cinética de degradação pelo processo de catálise a primeira alíquota foi coletada com 15 min de reação, enquanto as outras foram coletadas a cada 30 min, perfazendo um tempo reacional total de 2 h e 30 min. A separação do sólido (catalisador) foi realizada após cada amostragem, pela centrifugação da amostra à 3000 rpm por 5 min. Para a análise do sobrenadante foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 614 nm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análises de caracterização dos catalisadores

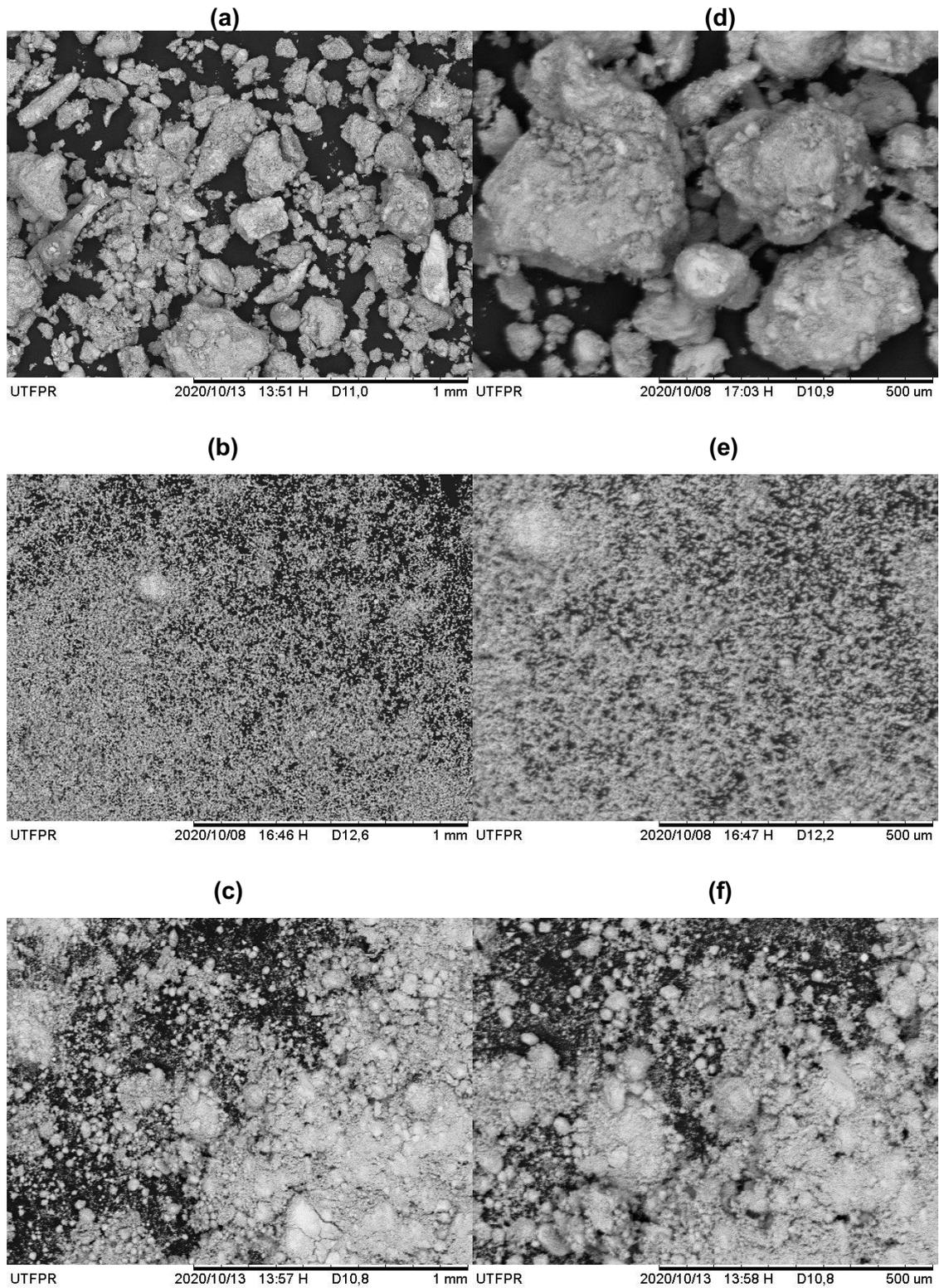
#### 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4, estão apresentadas as imagens MEV, nas quais avaliou-se a morfologia do ânodo das pilhas alcalinas, do catalisador CZn produzido e do óxido de zinco comercial, sendo feitas ampliações de 100 e 200 vezes para melhor entendimento da análise.

Comparando as imagens ampliadas dos materiais, nota-se que as partículas do ânodo (Figuras 4(a) e 4(d)) não possuem homogeneidade, apresentando diferentes formatos e tamanhos de partículas, sendo que essa irregularidade pode ser explicada pela presença de impurezas.

Quando analisadas as imagens do catalisador CZn produzido (Figuras 4(b) e 4(e)), percebe-se uma mudança na morfologia do material, sendo possível observar partículas predominantemente porosas e homogêneas. Ao comparar a estrutura observada com o óxido de zinco comercial (Figuras 4(c) e 4(f)), pode-se confirmar certa semelhança quanto a regularidade da estrutura do material produzido.

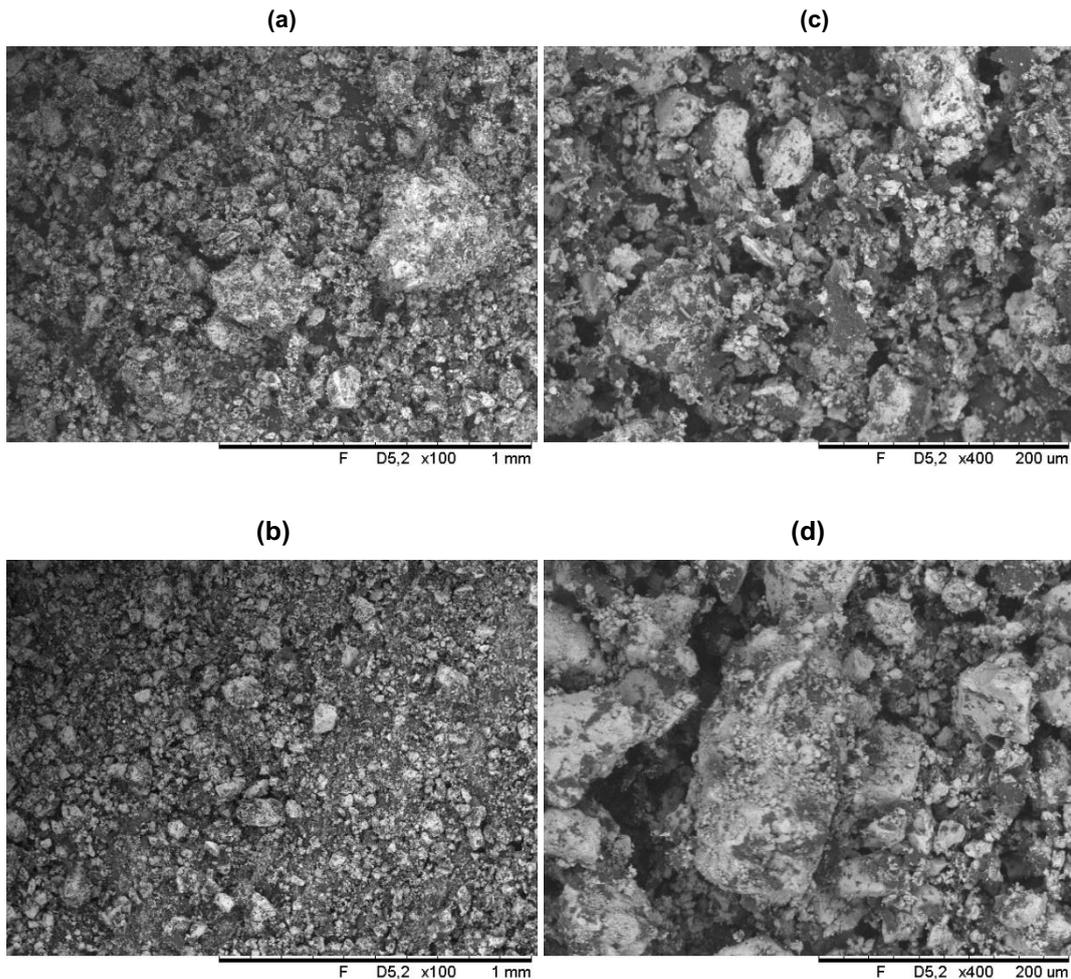
Figura 4 - Análise morfológica por MEV com ampliação de 100 vezes para amostras do: (a) ânodo; (b) catalisador CZn produzido e (c) óxido de zinco comercial e ampliação de 200 vezes para amostras do: (d) ânodo; (e) catalisador CZn produzido e (f) óxido de zinco comercial.



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 5, são apresentadas as imagens MEV referentes ao cátodo de pilhas alcalinas e ao catalisador CMn sintetizado, nas quais foi realizada a avaliação da morfologia do material. As imagens possuem as ampliações de 100 e 400 vezes para melhor visualização.

**Figura 5 - Análise morfológica por MEV com ampliação de 100 vezes para amostras do: (a) cátodo; (b) catalisador CMn produzido e ampliação de 400 vezes para amostras do: (c) cátodo; (d) catalisador CMn produzido.**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

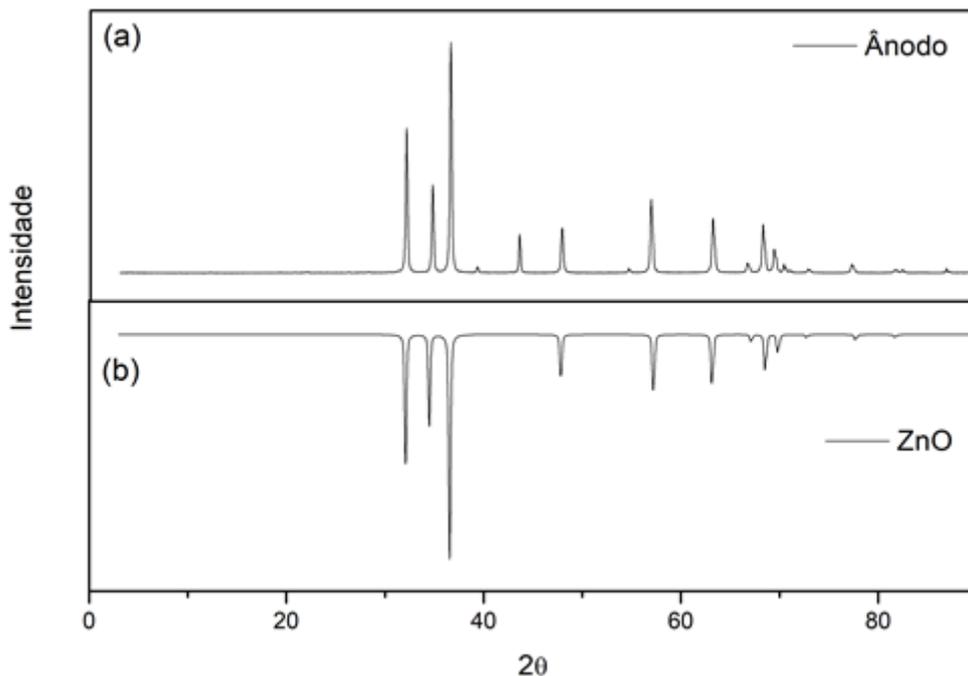
Analisando a Figura 5((a) e (c)) é possível verificar que o cátodo não possui estrutura homogênea, sendo uma estrutura irregular com vários tamanhos de partículas. Observando a estrutura do catalisador CMn produzido na Figura 5((b) e (d)) verifica-se ainda formatos irregulares das partículas, mas também é possível verificar que após lixiviação ácida o tamanho das partículas reduziu, com possível aumento de área superficial, o que pode contribuir para o aumento dos sítios ativos

que participam do processo catalítico. Todavia, a irregularidade ainda presente pode ser explicada pela presença de impurezas.

### 5.1.2 Difração de Raios-X

Na Figura 6(a), apresenta-se o difratograma do ânodo proveniente das pilhas alcalinas. Dessa forma, foi realizada a comparação com o difratograma do óxido de zinco (ZnO), disponível na base de dados do *software Crystallographia Search-Match* (Figura 6b)). Matsubara et al. (2007) menciona em seu trabalho que durante a descarga de uma pilha alcalina, ocorre a formação de ZnO. Como o ânodo analisado é advindo de pilhas alcalinas exauridas, é possível justificar a similaridade do ânodo com o composto ZnO.

**Figura 6 - Difratograma de Raios-X para: (a) ânodo de pilha alcalina, (b) composto ZnO (75-1526)do banco de dados do *software***

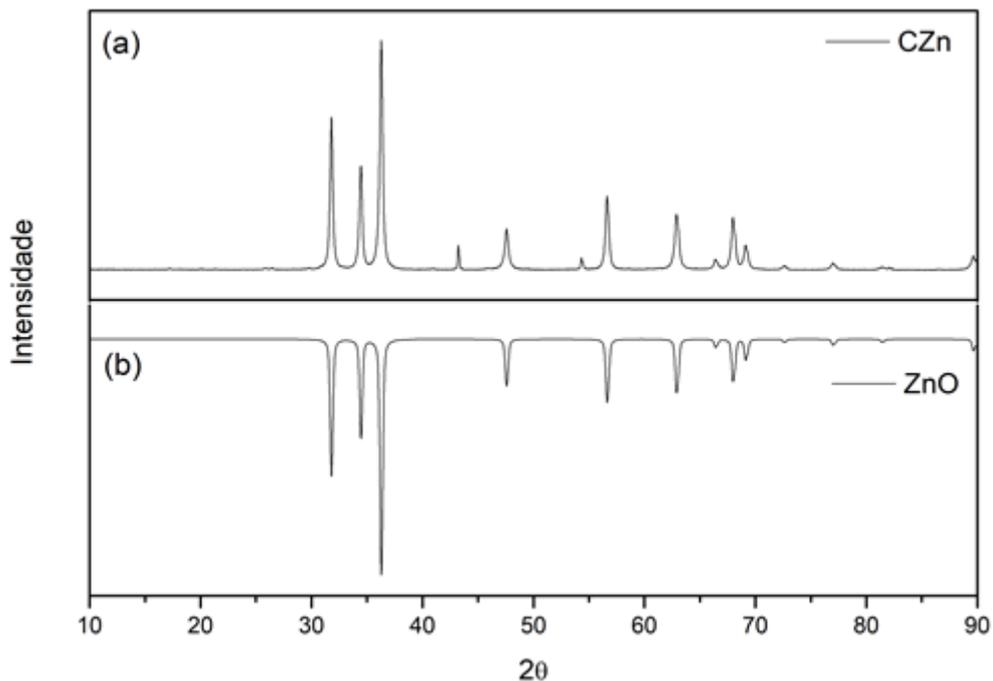


Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados encontrados pela análise DRX do catalisador sintetizado (CZn) indicaram que o mesmo também é constituído por ZnO. Na Figura 6(a), apresenta-se o difratograma do catalisador CZn, enquanto na Figura 7(b) está representado um difratograma padrão do ZnO fornecido pela biblioteca do *software*, sendo evidenciada

a semelhança entre o material produzido e o material de referência. No entanto, nota-se a presença de alguns pequenos picos que não possuem semelhança com o difratograma de ZnO (43 e 55), o que evidencia a existência de outros compostos no material produzido, provenientes de impurezas ou os reagentes utilizados na síntese.

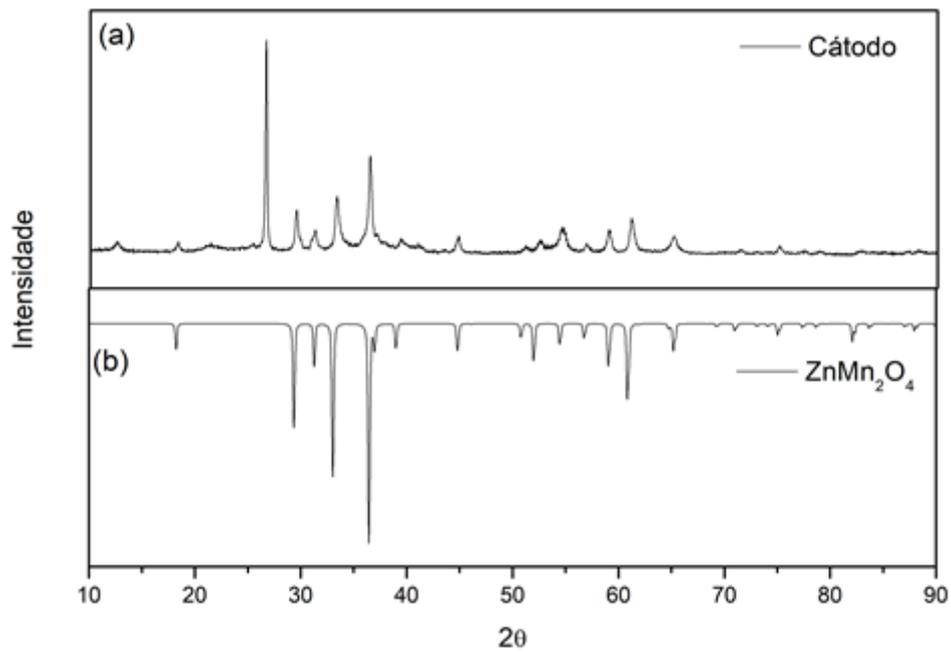
**Figura 7 - Difratograma de Raios-X para: (a) catalisador CZn sintetizado, (b) composto ZnO (75-1526) do banco de dados do software**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

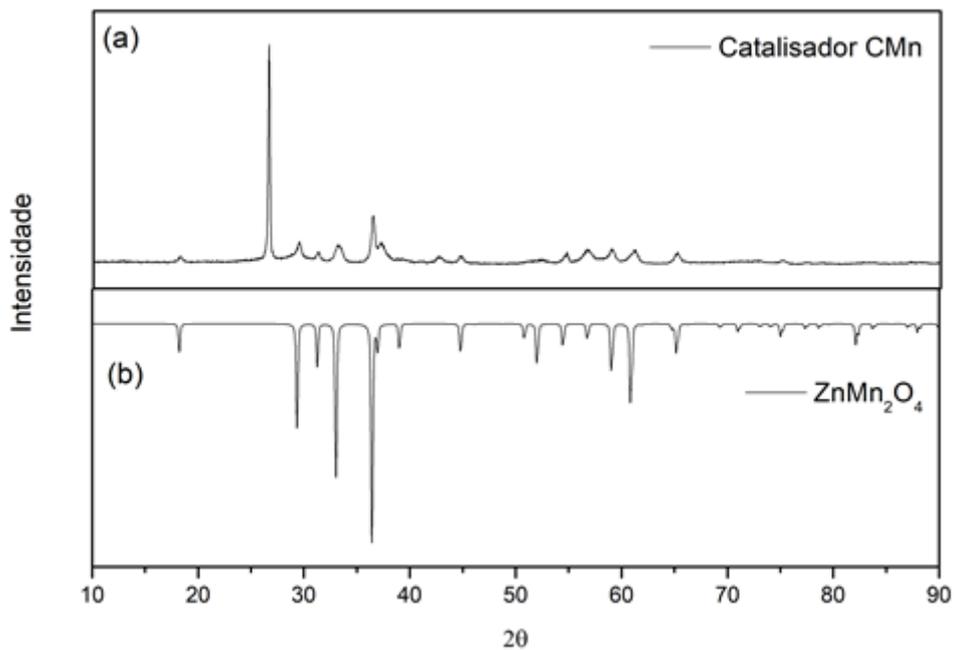
Para o cátodo (Figura 8(a)) e o catalisador CMn sintetizado (Figura 9(a)), foi realizada a comparação do difratograma com o composto  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (Figura 8(b) e Figura 9 (b)). Tal composto chama-se mineral hetaerolita ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ). Neto (2015), reporta que no mineral hetaerolita o manganês se encontra na forma  $\text{Mn}^{3+}$ , que é um estado de oxidação instável para tal elemento. Matsubara et al., (2007) mencionam que na descarga da pilha alcalina pode ocorrer uma troca iônica entre cátions, levando a formação do composto  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . Como pode ser observado, há algumas semelhanças entre os picos do difratograma do cátodo e do catalisador CMn, com os materiais de referência reportados. Isso pode indicar que os materiais avaliados possam conter outros compostos em suas estruturas advindos de impurezas.

Figura 8 - Difratoograma de Raios-X para: (a) Cátodo de pilha alcalina, (b) composto  $ZnMn_2O_4$  (71-2499) do banco de dados do software



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 9 - Difratoograma de Raios-X para: (a) catalisador CMn sintetizado, (b) composto  $ZnMn_2O_4$  (71-2499) do banco de dados do software



Fonte: Autoria própria (2021)

Nem todos os picos coincidem com os picos da base de dados. Isso pode acontecer devido aos reagentes utilizados durante o processo de lixiviação ácida, para os dois catalisadores sintetizados. Então, pela análise DRX do catalisador CZn verificou-se que houve a formação de ZnO, assim como reportado por Gallegos et al, (2013). Na análise DRX do catalisador CMn, verifica-se que o mesmo possui traços do composto  $ZnMn_2O_4$ , todavia, o catalisador pode conter outras substâncias, advindas de reagentes empregados durante o processo de síntese do material ou de impurezas presentes no cátodo das pilhas alcalinas utilizadas como matéria prima. Por meio das imagens obtidas na caracterização MEV percebe-se que após a síntese de ambos catalisadores, houve alteração na estrutura dos materiais. Para o catalisador CZn (Figura 4 (a) e (b)) após lixiviação ácida, além da redução do tamanho das partículas, nota-se uma maior homogeneidade do material. Da mesma forma ocorre na análise das imagens MEV para o cátodo e o catalisador CMn (Figura 5(a) e (b)), sendo possível a verificar a redução no tamanho das partículas após lixiviação ácida.

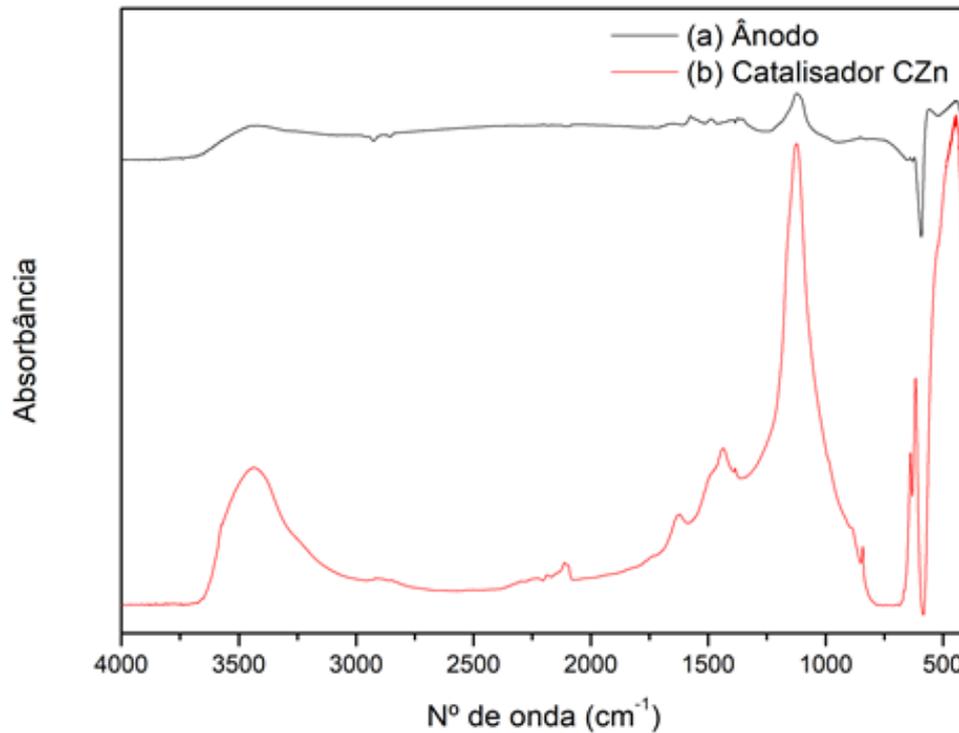
### 5.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros vibracionais do ânodo estão apresentados na Figura 10(a). Os picos entre  $600$  e  $490\text{ cm}^{-1}$  são característicos das vibrações Zn-O (JURABLU, 2015), enquanto os picos na faixa de  $3500\text{ cm}^{-1}$  são características dos grupos O-H do material, geralmente relacionados a presença de água (FERNANDES et al., 2009). O pico na faixa de  $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$  é observado devido ao estiramento da ligação C = O (CESPEDES et al., 2011).

Na Figura 10(b), verificam-se também picos na região entre  $600$  e  $490\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença de vibrações Zn-O no catalisador sintetizado a partir de pilhas alcalinas exauridas. Ademais, observa-se que após a síntese do catalisador CZn, esses picos na região de  $600$  e  $490\text{ cm}^{-1}$  apresentam significativo aumento de intensidade ficando mais acentuados. O pequeno pico de absorbância na faixa de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , é característico dos grupos O-H do material, decorrentes da presença de água (FERNANDES, et al., 2009). As bandas encontradas na faixa de  $1400-1600\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas à presença de grupos ácidos carboxílicos (C = O) no material em estudo (ONDAS, 2006). Pavia et al. (2016) citam que o pico próximo de  $1260\text{ cm}^{-1}$  refere-se às vibrações de estiramento C-O em ácidos. Em razão disso, é

possível justificar o elevado pico do catalisador CZn nessa faixa, visto que sua sintetização foi realizada por meio de lixiviação ácida.

**Figura 10 - Espectro FTIR do: (a) ânodo e (b) catalisador CZn sintetizado**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

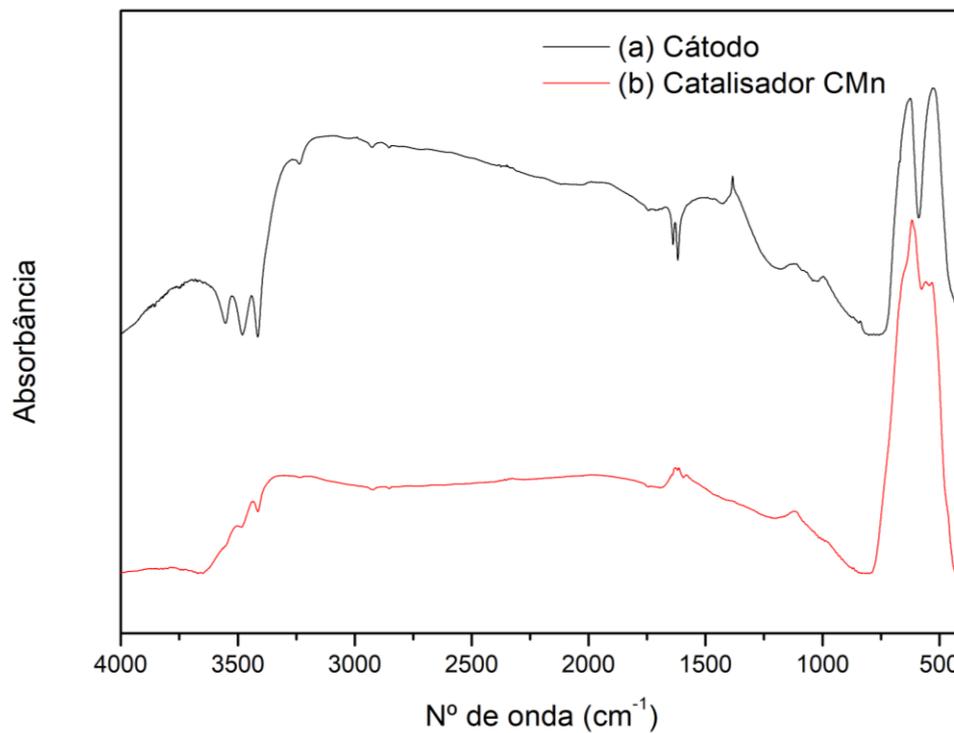
Na Figura 11(a), pode ser observado o espectro vibracional do cátodo, o qual apresenta picos intensos na faixa entre 750 e 450  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser associados às vibrações metal-oxigênio (FIGUEIRA, SILVA, MERCURY, 2016). A região entre 592 e 489  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às bandas de vibração de  $\text{Mn}^{2+}\text{O}^-$  (FIGUEIRA, SCHELLER, 2008).

Na Figura 11(b), verifica-se ainda que no espectro FTIR do catalisador CMn produzido, houve uma modificação no pico próximo de 500  $\text{cm}^{-1}$ , a qual refere-se às vibrações Mn-O (FIGUEIRA, SILVA, MERCURY, 2016). Para o cátodo (Figura 11(a)), o pico apresentava-se mais intenso e bem definido, enquanto que observou-se uma atenuação para o catalisador CMn. Além disso, na banda em torno de 650  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser verificado leve descolamento após a síntese do catalisador CMn, sugerindo-se que ocorrem mudanças estruturais que podem ser responsáveis pela atividade catalítica que é conferida ao material produzido.

Foi observado ainda o desaparecimento da vibração na região próxima de

1350  $\text{cm}^{-1}$ , quando comparado o espectro FTIR do cátodo (Figura 11(a)) e do catalisador CMn (Figura 11(b)). Conforme citado por Pavia et al. (2016), essa vibração pode ser associada a ligações C-H.

Figura 11 - Espectro FTIR do: (a) cátodo e (b) catalisador CMn sintetizado



Fonte: Autoria própria (2021)

As modificações observadas nas bandas dos espectros FTIR da superfície do ânodo e cátodo, após a síntese dos catalisadores CZn e CMn, respectivamente, reforçam os resultados observados na análise MEV, relacionando-se com tais alterações morfológicas. Além disso, complementando a análise DRX, sugere-se a presença de compostos a base de zinco e manganês, conforme bandas identificadas na região de 750 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.2 Ensaios de degradação do corante

Com a finalidade de avaliar o potencial de empregabilidade dos catalisadores produzidos, foram realizados ensaios de fotólise, catálise e fotocatálise para análise da eficiência dos mesmos na degradação do corante têxtil azul reativo 5G.

### 5.2.1 Ensaios de fotólise

Os resultados dos ensaios de fotólise para o corante azul reativo 5G são dispostos na Tabela 5. Comparando os resultados dos ensaios de fotólise, realizados em diferentes valores de pH inicial da solução (Tabela 5), pode-se verificar que a degradação do corante apenas utilizando a luz UV não foi significativa para os pHs 5, 7 e 9 (inferior a 6%), com leve aumento para pH 4 (cerca de 16%) e para pH 11 (aproximadamente 35%) após 180 min de reação. Não foram avaliados valores de pH menores que 4, visto que em ensaios preliminares (dados não mostrados), observou-se que a degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotólise foi significativa (91 % de degradação para pH 2 e 82 % para pH 3, após 180 min de reação). Dessa forma, dificulta-se a investigação da contribuição dos catalisadores produzidos na degradação do corante, uma vez que a luz UV seria responsável por grande parte da eficiência do processo. Assim, optou-se por avaliar valores de pH a partir de 4, em que a partir dos resultados apresentados na Tabela 5, verifica-se a pequena contribuição da fotólise.

**Tabela 5 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotólise em diferentes valores de pH inicial da solução**

Tempo (min)	Degradação (%)				
	pH 4,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	1,88	1,20	5,46	1,19	10,50
30	3,71	2,39	1,68	1,54	9,62
60	7,46	2,71	2,39	2,68	15,90
90	10,16	3,54	3,69	3,53	27,04
120	12,13	4,12	4,50	5,41	27,13
150	14,74	4,98	5,08	5,51	31,34
180	16,25	5,63	5,75	5,66	34,56

Fonte: Autoria própria (2021)

### 5.2.2 Ensaios de fotocatalise utilizando o catalisador CZn

Para o catalisador CZn, foram realizados testes de fotocatalise com solução

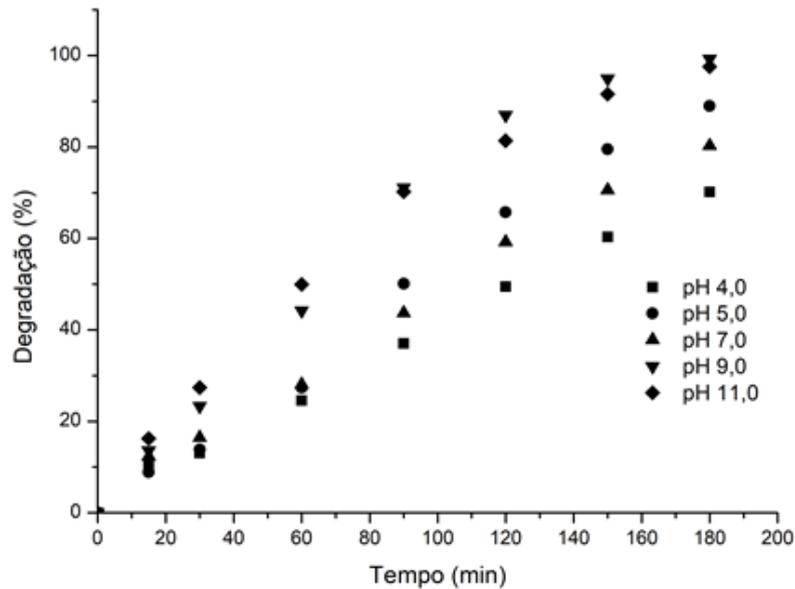
de corante azul reativo 5G em diferentes valores de pH (4, 5, 7, 9 e 11), sendo os resultados apresentados na Tabela 6. A partir dos resultados apresentados anteriormente (Tabela 5), observa-se que a degradação pelo processo de fotólise não foi significativa quando comparada com a degradação da fotocatalise (Tabela 6), com mesmo tempo reacional de 180 min. Em todos os ensaios de fotocatalise obteve-se porcentagem de degradação acima de 90%. Os resultados obtidos para os ensaios de fotocatalise são ainda apresentados na Figura 12, em que pode-se visualizar a cinética da reação com aumento da eficiência do processo para valores de pH básicos, chegando a 99 % de degradação para pH 9.

**Tabela 6 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise em diferentes valores de pH inicial da solução**

t (min)	Degradação (%)				
	pH 4,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
0	0,00	0	0,00	0,00	0,00
15	10,43	8,89	12,31	13,59	16,26
30	13,04	13,84	16,48	23,33	27,38
60	24,53	27,34	28,07	44,22	49,92
90	37,03	50,12	43,73	71,10	70,21
120	49,43	65,73	59,20	86,97	81,37
150	60,32	79,53	70,59	94,93	91,57
180	70,16	88,95	80,32	99,29	97,58

Fonte: Autoria própria (2021)

**Figura 12 – Análise do efeito de variação de pH na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 5G**

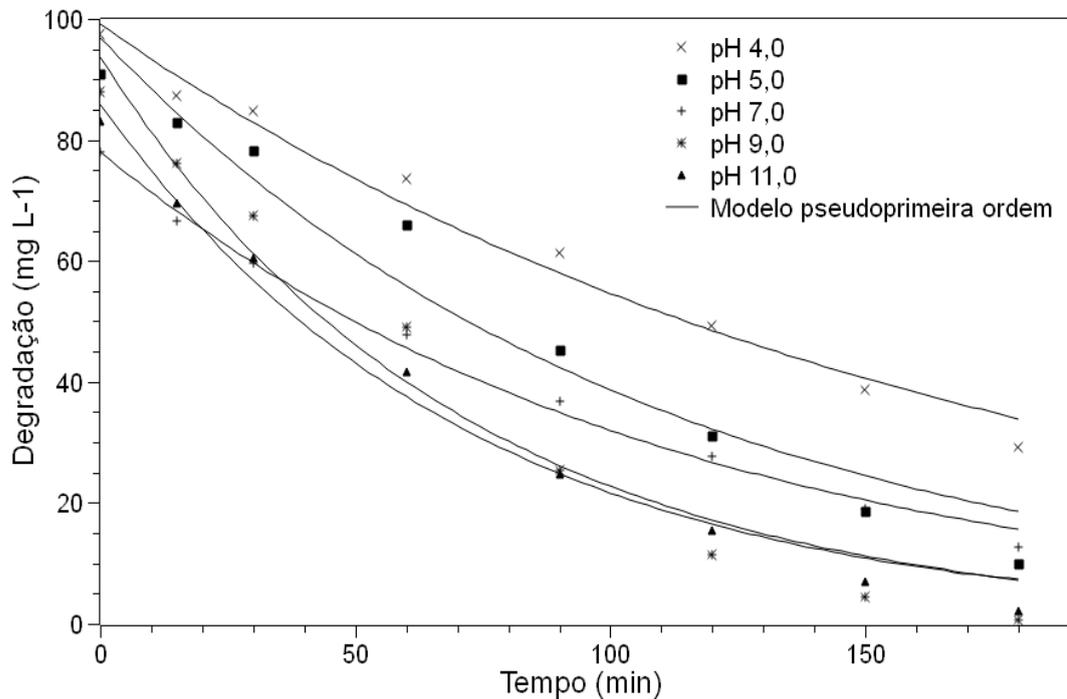


Fonte: Autoria própria (2021)

A fim de minimizar gastos com ajuste de pH e a partir da Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que apresenta como diretriz que o pH de efluentes para descarte no meio ambiente deve estar entre 6 e 9 (BRASIL, 2011), definiu-se a condição de pH 7 para a realização de ensaios subsequentes. Cabe lembrar que avaliou-se a variação apenas no pH inicial da solução, entretanto, para assegurar que a solução após o tratamento atenda o pressuposto da legislação, faz necessário estudo do pH após o tratamento por fotocatalise. Além disso, o valor de pH escolhido (7) pode ser justificado pela proximidade desse do pH de efluentes de indústrias têxteis contendo o corante azul reativo 5G, o que propicia maior facilidade de ajuste para o pH desejado.

A modelagem matemática da cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de fotocatalise com o catalisador CZn em diferentes valores de pH está apresentada na Figura 13. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem (Equação 3) apresentou uma boa representatividade dos dados experimentais com  $R^2$  superior a 0,95 em todos os ajustes. Os valores dos parâmetros ajustados estão representados na Tabela 7.

**Figura 13 – Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando catalisador CZn em diferentes pH ( $C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$  e  $t_{\text{ads}} = 30 \text{ min}$ )**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Tabela 7 – Valores dos parâmetros ajustados do modelo de pseudoprimeira ordem para os dados cinéticos obtidos pelos processos de fotocatalise em diferentes valores de pH**

pH	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
4,0	$0,0059 \pm 0,0004$	0,9825
5,0	$0,009 \pm 0,001$	0,9580
7,0	$0,0089 \pm 0,0004$	0,9940
9,0	$0,142 \pm 0,002$	0,9667
11,0	$0,0138 \pm 0,00095$	0,9877

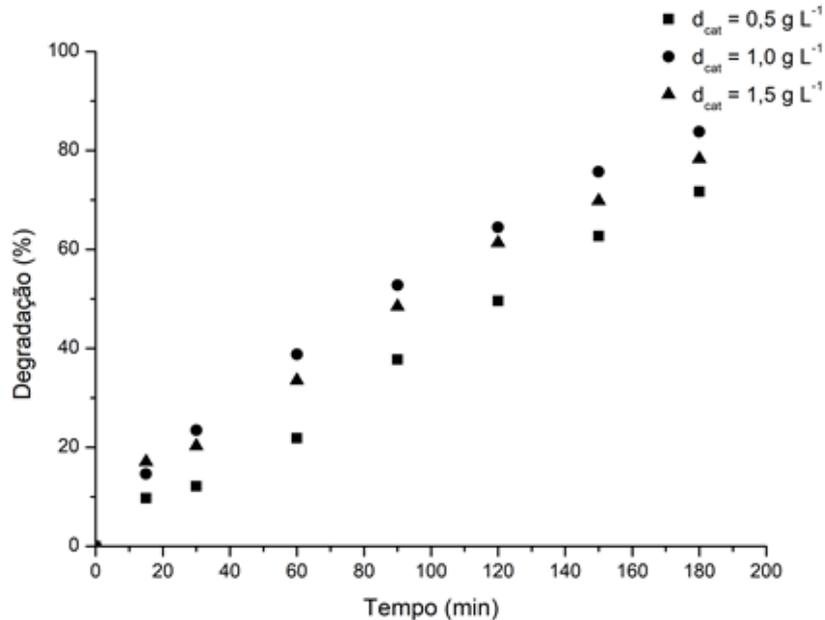
Fonte: Autoria própria (2021)

Observando a Tabela 7, verifica-se que para o pH 7 a constante cinética ( $0,0089 \pm 0,0004 \text{ min}^{-1}$ ) apresentou-se inferior quando comparada com o pH 9 ( $0,142 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$ ), sendo essa última a maior taxa de degradação dentre as diferentes condições de pH avaliadas. Porém, conforme reportado anteriormente, será utilizado pH 7 para os demais ensaios do estudo, decorrente de outros benefícios técnicos citados anteriormente, mesmo que com uma menor velocidade de reação.

Dessa forma, fixando-se o valor do pH inicial da solução como sendo 7, foram realizados ensaios com variação de dosagem de catalisador e tempo da etapa de

adsorção, a fim de averiguar qual melhor faixa de trabalho para essas duas variáveis operacionais. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 14 e 15.

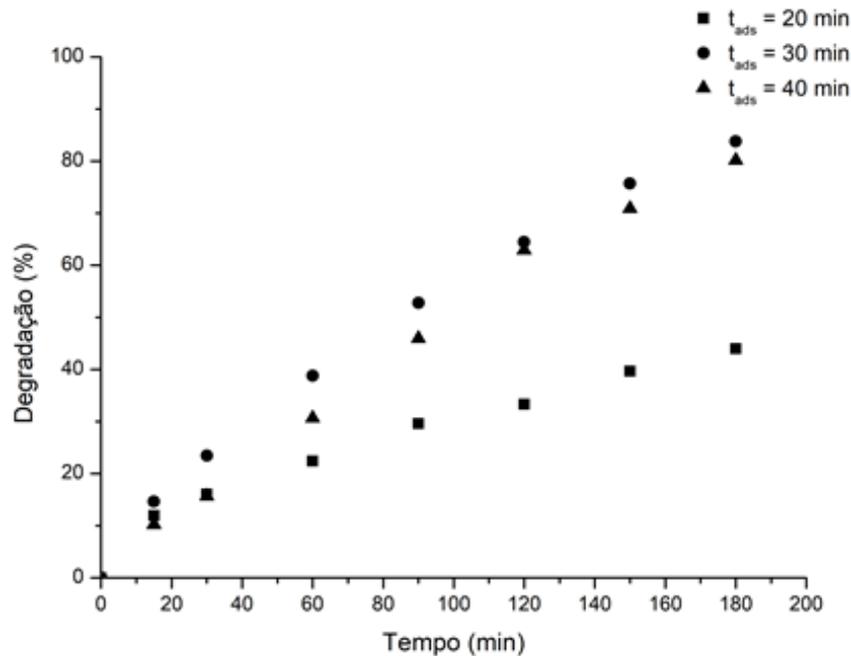
**Figura 14 – Análise do efeito de variação de dosagem de catalisador na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 5G**



Fonte: Autoria própria (2021)

Como pode ser observado na Figura 14, houve uma pequena diferença na porcentagem de degradação do corante pela variação da dosagem de catalisador empregada, sendo que para maiores dosagens a eficiência foi levemente superior. Assim, foi escolhida a dosagem intermediária de  $1 \text{ g L}^{-1}$  em função do maior percentual de degradação do corante observado (aproximadamente 84 %), bem como da melhor homogeneidade do material e por não ser necessário o desperdício de maiores quantidades de catalisador, visto que isto proporcionaria maiores custos ao processo e não impacta na melhora da capacidade de degradação do corante.

**Figura 15 - Análise do efeito da variação do tempo de adsorção na degradação fotocatalítica do corante azul reativo 5G**

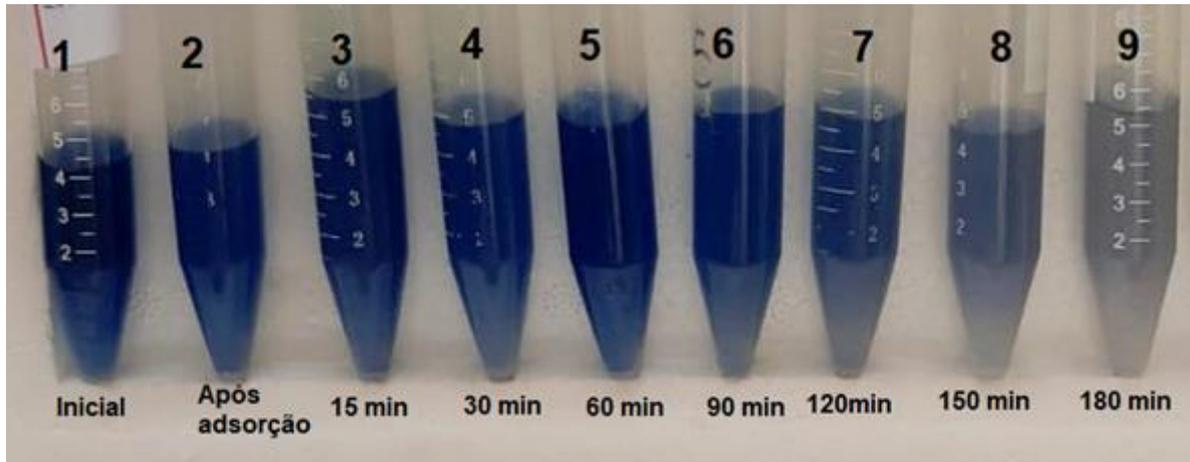


Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com os dados apresentados na Figura 15, não houve diferença significativa na porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G para os valores avaliados de tempo da etapa de adsorção superiores a 30 min. Porém, foi observado que o tempo de 20 min apresentou-se insuficiente para a realização dos processos de transferência de massa e adsorção que compõe uma reação catalítica, visto que a degradação do corante foi consideravelmente inferior (44%). Dessa forma, foi escolhido o tempo de adsorção de 30 min como adequado, visando garantir que a etapa de adsorção ocorresse adequadamente, mas sem dispêndio de tempos excessivos para não aumentar os custos de operação do processo, sem refletir em aumento da sua eficiência.

Na Figura 16, é possível observar visualmente a degradação do corante azul reativo 5G com solução de concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 7, 30 min de adsorção e dosagem de catalisador de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

**Figura 16 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G com catalisador CZn pelo processo de fotocatalise ( $C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7,  $t_{\text{ads}} = 30 \text{ min}$ ,  $d_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$ )**



Fonte: Autoria própria (2021)

### 5.2.3 Ensaio de catálise utilizando o catalisador CMn

Para o catalisador CMn, os ensaios foram realizados em diferentes valores de pH, obtendo-se a melhor eficiência de degradação em pH ácido igual 2, com degradação de 98,74 % para o tempo reacional de 150 min. Ademais, verifica-se ainda que para os valores de pH inicial da solução superiores a 2 que foram avaliados, a degradação do corante foi praticamente desprezível, optando-se pela utilização de pH em ensaios subsequentes com esse catalisador. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

A fim de identificar condições operacionais adequadas, foi realizado um planejamento experimental a partir da metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^2$  composto por 11 ensaios. As variáveis operacionais avaliadas foram pH e dosagem de catalisador ( $d_{\text{cat}}$ ), e a variável resposta foi a degradação do corante azul reativo 5G. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 8 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise utilizando o catalisador CMn, em diferentes valores de pH ( $C_{inicial} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$ )**

t (min)	Degradação (%)			
	pH 2,0	pH 4,0	pH 6,0	pH 8,0
0	0,00	0,00	0,00	0,00
15	75,22	1,97	ND	0,51
30	78,52	2,33	ND	1,34
60	84,34	3,02	ND	1,43
90	91,30	2,74	ND	0,97
120	97,28	3,20	ND	0,64
150	98,74	3,06	ND	0,88

\*ND – Não foi observada degradação do corante

Fonte: Autoria própria (2021)

**Tabela 9 – Resultados do delineamento experimental DCCR 2<sup>2</sup> com 2 variáveis independentes em ensaios de catálise de degradação do corante azul reativo 5G com o catalisador CMn**

Ensaio	pH	Dosagem catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ )	Conc. inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Conc. final ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Degradação (%)
1	1,5	0,5	95,50	32,80	65,65
2	1,5	1,5	95,50	20,35	78,69
3	2,5	0,5	96,26	65,20	32,27
4	2,5	1,5	94,79	46,50	50,94
5	1,3	1,0	95,06	20,08	78,87
6	2,7	1,0	96,26	61,27	36,35
7	2,0	0,29	73,14	20,44	72,06
8	2,0	1,71	93,85	20,89	77,75
9 (C)	2,0	1,0	93,85	20,31	78,36
10 (C)	2,0	1,0	93,85	17,00	81,88
11 (C)	2,0	1,0	93,85	17,49	81,36

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme os dados da Tabela 9, observa-se as maiores taxas de degradação do corante para as faixas de pH mais baixas (acima de 70%) nos ensaios 2, 5, 7, 8, 9, 10 e 11. Os três últimos ensaios foram feitos em triplicada com o intuito de averiguação de erros experimentais inerentes ao sistema. No entanto, pelo ensaio 1 percebe-se que a dosagem de catalisador também influencia na eficiência de degradação do corante. Essa influência das variáveis independentes (pH e  $d_{cat}$ ) sobre a variável

dependente (degradação) foi então avaliada por análise estatística apropriada.

Na Tabela 10, estão dispostos os valores dos coeficientes lineares e quadráticos do modelo ajustado para a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G.

**Tabela 10 - Efeitos para os fatores avaliados na degradação do corante azul reativo 5G**

Fatores	Coeficientes	Efeito	Valor	Desvio padrão	t (calculado)	p
Intercepto	a <sub>0</sub>	80,5357	80,5357	4,1054	19,61689	0,00001
pH (q <sub>1</sub> )	a <sub>1</sub>	-30,3197	-15,1598	2,5140	-6,03004	0,00180
pH (q <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	b <sub>11</sub>	-27,6092	-13,8046	2,9923	-4,61335	0,00577
dosagem catalisador (q <sub>2</sub> )	a <sub>2</sub>	9,9397	4,9698	2,5140	1,97683	0,10500
dosagem catalisador (q <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	b <sub>22</sub>	-10,3181	-5,1591	2,9923	-1,72410	0,14529
q <sub>1</sub> x q <sub>2</sub>	b <sub>12</sub>	2,8186	1,4093	3,5554	0,39638	0,70817

**Fonte: Autoria própria (2021)**

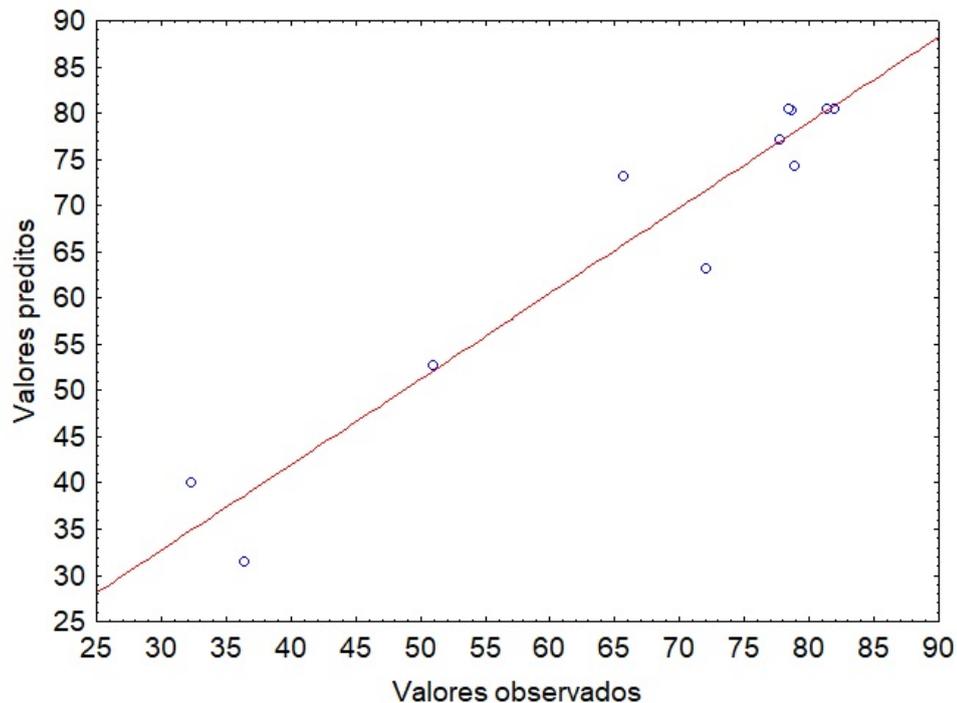
Como pode ser observado na Tabela 10, apenas os termos linear e quadrático para a variável independente pH do modelo proposto (Equação 12) foram significativos ao nível de 5% de significância. Assim, a partir dos coeficientes ajustados, foi possível propor a Equação (13) como modelo matemático para descrever os dados experimentais.

$$D = 80,5357 - 15,1598 q_1 - 13,8046 q_1^2 \quad (13)$$

Avaliando o valor de R<sup>2</sup> (0,9252) é possível dizer que o modelo matemático proposto teve um ajuste adequado aos dados experimentais obtidos, indicando que cerca de 92% da variabilidade dos resultados pode ser explicada pelo modelo proposto.

Na Figura 17, apresenta-se a distribuição dos resíduos, em que são representados os valores previstos pelo modelo em relação aos valores observados nos experimentos.

**Figura 17 - Distribuição de resíduos: valores previstos pelo modelo em relação aos valores observados nos experimentos para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G com o catalisador CMn**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

A partir da análise da Figura 17, verifica-se que os valores observados (obtidos experimentalmente), apresentam pouca dispersão da reta (valores previstos pelo modelo). Percebe-se ainda que os desvios estão distribuídos entre si normalmente, com desvios positivos e negativos na mesma proporção, não apresentando um comportamento tendencioso. Então é possível dizer que o modelo proposto teve um ajuste coerente entre os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos para a degradação do corante azul reativo 5G.

Em complemento, para a validação do modelo matemático proposto foi realizada a análise de variância (ANOVA), sendo apresentados os resultados na Tabela 11.

Para o modelo ser validado, o fator resultante da análise ANOVA ( $F_{\text{calculado}}$ ) deve ser maior que o fator  $F_{\text{tabelado}}$  (Tabela F de Fisher com 95 % confiança). Dessa forma, o modelo foi validado, visto que o  $F_{\text{calculado}}$  foi de 28,82, sendo este maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , de 5,79, para um nível de significância de 5 %. Além disso, foi observada que a falta de ajuste não foi significativa ( $p > 0,05$ ) uma vez que o  $F_{\text{calculado}}$  foi menor que o  $F_{\text{tabelado}}$  (Tabela 11), o que era desejável para validação do modelo.

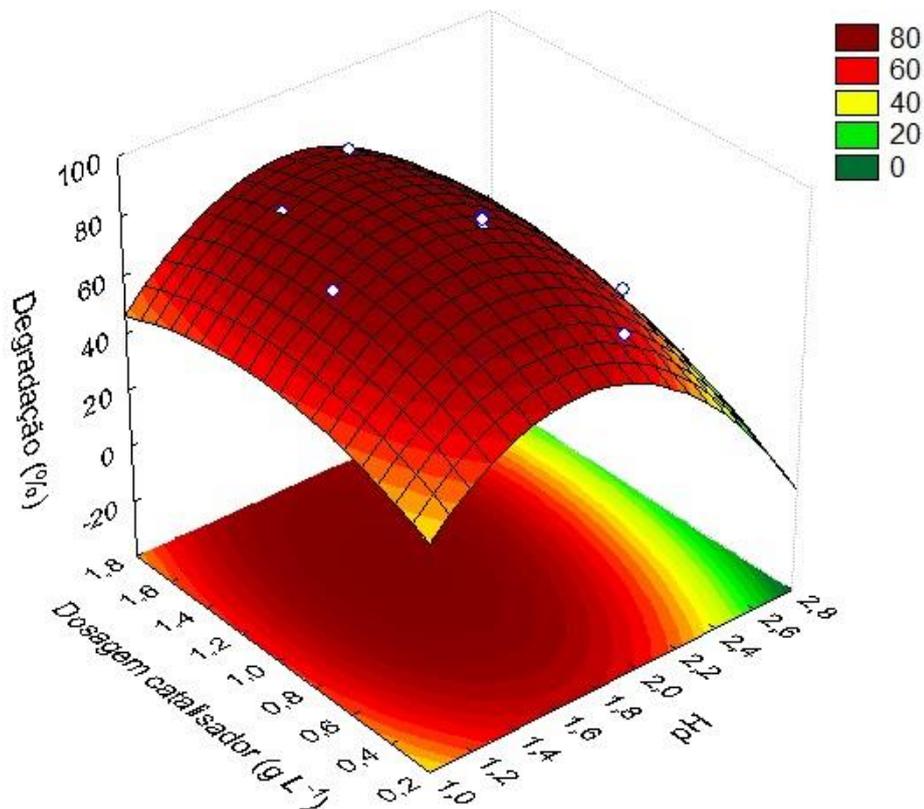
**Tabela 11 - ANOVA para degradação do corante azul reativo 5G pelo processo de catálise com o catalisador CMn**

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}}$ (5% de significância)	p
Regressão	2	2914,71	1457,35	28,82	5,79	0,0003
Falta ajuste	3	355,84	118,61	2,35	5,41	0,1459
Erro puro	5	252,82	50,56			
Resíduos	8	608,66	76,08			
Total	10	3523,37	352,34			

Fonte: Autoria própria (2021)

Para a análise da superfície de resposta, foi considerada a porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G como variável resposta, sendo construída a curva a partir dos dados obtidos pelo delineamento experimental, indicando as condições operacionais de trabalho que maximizem a degradação do corante (Figura 18).

**Figura 18 - Superfície de resposta para porcentagem de degradação do corante azul reativo 5G com o catalisador CMn em função da dosagem de catalisador e pH**



Fonte: Autoria própria (2021)

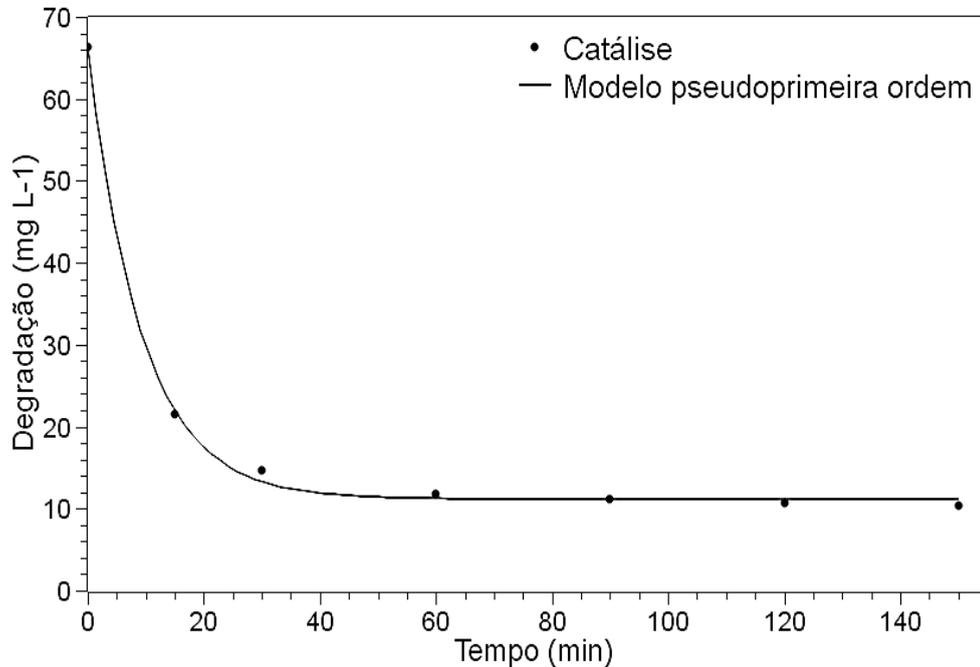
É possível verificar um aumento na porcentagem de degradação do corante com pH inicial da solução entre 1,4 e 2,0 e com dosagem de catalisador entre 0,8 e 1,4 g L<sup>-1</sup>, sendo possível alcançar uma porcentagem de degradação próxima de 80%, na região das curvas de níveis de coloração vermelho escuro na Figura 18. Dessa forma, indica-se o ponto ótimo proposto pelo planejamento experimental, que apresentou valores de pH 1,7 e dosagem de catalisador de 1,2 g L<sup>-1</sup>. Apesar de a variável independente dosagem de catalisador não ter se apresentado estatisticamente significativa (Tabela 10), a partir da Figura 18, é possível observar que na faixa supracitada os valores de porcentagem de degradação são maximizados. Porém, para toda a faixa de dosagem de catalisador avaliada no planejamento experimental foi possível a obtenção de valores de eficiência de degradação do corante superiores a 60 %.

Para os testes de catálise com o catalisador CMn, também foi feita a avaliação da modelagem matemática da cinética de degradação do corante azul reativo 5G, para a qual foi necessário acrescentar um termo na equação do modelo de pseudoprimeira ordem (Equação 14). Tal termo representa a correção para taxa de degradação não constante, e foi aplicado visto que a velocidade de degradação não mostrou-se constante no tempo (BALBINO, 2015).

$$C = C_0 \exp^{-k \cdot t} + a \quad (14)$$

O ajuste do modelo aos dados experimentais é apresentado na Figura 19. O modelo de pseudoprimeira ordem representou adequadamente a cinética de reação com condições operacionais de ponto ótimo (pH 1,7 e dosagem de catalisador de 1,2 g L<sup>-1</sup>), com R<sup>2</sup> = 0,9987. Os parâmetros do modelo ajustados são apresentados na Tabela 12.

**Figura 19 - Cinética de degradação do corante azul reativo 5G utilizando catalisador CMn em condições operacionais do ponto ótimo ( $C_{\text{inicial}} \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $d_{\text{cat}} = 1,2 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 1,7$ )**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Tabela 12 – Valores dos parâmetros ajustados do modelo de pseudoprimeira ordem para os dados cinéticos obtidos pelo processo de catálise**

Método de degradação	k (min <sup>-1</sup> )	a	R <sup>2</sup>
Catálise	0,108 ± 0,006	11,169 ± 0,419	0,9987

Fonte: Autoria própria (2021)

Como observado na Tabela 12, o parâmetro k ajustado, que indica a constante cinética do processo de degradação do corante azul reativo 5G, foi de 0,108 min<sup>-1</sup>.

De forma geral, a partir dos resultados obtidos neste estudo, foi possível observar a eficiência de degradação do corante azul reativo 5G a partir dos catalisadores sintetizados pelo processo de lixiviação ácida, indicando o potencial de recuperação tanto do zinco quanto do manganês, presentes na composição das pilhas alcalinas exauridas. Dessa forma, sua recuperação por esse meio pode ser viável, pois além de degradar um efluente líquido advindo de indústria têxtil, recuperam-se metais de pilhas que poderiam ser descartadas de maneira incorreta no meio ambiente. Para futuros trabalhos, sugere-se a avaliação do tratamento de outros tipos de efluentes líquidos industriais utilizando-se os catalisadores sintetizados, além da

possibilidade de utilização de luz solar em substituição à luz UV como fonte de ativação do catalisador CZn, a fim de minimizar custos energéticos.

## 6 CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos no estudo, verificou-se a potencial atividade catalítica dos catalisadores sintetizados a partir de pilhas alcalinas exauridas para degradação do corante azul reativo 5G. A partir das duas metodologias aplicadas, foi possível a sintetização de um catalisador a base de zinco (CZn) e outro catalisador a base de manganês (CMn), sendo que as análises de caracterização (MEV, DRX, FTIR) indicaram a presença dos compostos a base de zinco e manganês, respectivamente.

Os estudos de degradação do corante azul reativo 5G contemplaram ensaios cinéticos envolvendo os processos de fotólise, catálise e fotocatálise. Para o catalisador CZn, a partir de ensaios de fotocatálise, utilizando-se pH 7, dosagem de catalisador de  $1 \text{ g L}^{-1}$  e com tempo da etapa de adsorção de 30 min, obteve-se porcentagem de degradação do corante de aproximadamente 80 %, com uma solução de corante de concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

No caso do catalisador CMn, foram realizados ensaios de catálise, por meio dos quais identificou-se condições operacionais de pH da solução e dosagem do catalisador que maximizam a degradação do corante do ponto de vista estatístico, com base na realização e um delineamento experimental DCCR 2<sup>2</sup>. Tais condições otimizadas foram de pH 1,7 e dosagem de catalisador de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ , obtendo-se 84 % de degradação do corante após 150 minutos de reação. O modelo matemático proposto para análise dos dados experimentais obtidos nos ensaios empregando-se o catalisador CMn foi validado pela ANOVA ao nível de 5 % de significância. Além disso, juntamente com o teste t de *Student*, verificou-se que apenas os termos linear e quadrático do modelo para a variável independente pH, foram estatisticamente significativos.

Assim, foi possível verificar a eficiência dos catalisadores CZn e CMn na degradação do corante azul reativo 5G, considerando os processos de fotocatálise e catálise, respectivamente, eficazes para o tratamento desse tipo de resíduos líquidos. Além disso, foi possível a indicação do potencial de recuperação de metais provenientes de pilhas alcalinas e sua aplicação como catalisadores, visto que estes apresentaram atividade catalítica, contribuindo para a minimização dos impactos ambientais pelo descarte desse tipo de resíduo sólido.

## REFERÊNCIAS

- ABID CHAREF, S. et al. **Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study**. Waste Management, v. 68, p. 518–526, 2017.
- AGOURAKIS, D. C. et al. **Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo**. Química Nova, v. 29, n. 5, p. 960–964, 2006.
- AMORIM, C. C. DE; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.
- ARAIN, A. L. et al. **Analysis of e-waste recycling behavior based on survey at a Midwestern US University**. Waste Management, v. 105, p. 119–127, 2020.
- ARAUJO, D. R. R. **Análise quali-quantitativa dos resíduos eletroeletrônicos gerados na Ilha de Fernando de Noronha**. p. 1–76, 2015. Tese (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Pernambuco.
- ARAÚJO, K. S. DE et al. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Rev. Ambien. Água, v. 11, 2016.
- BATISTA, E. A. **Sínteses e caracterizações de nanocristais de óxido de zinco**. 2015. 84 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- BÜRGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- BRASIL. Resolução CONAMA. Nº 401 de 4 de novembro de 2008. Publicada no DOU nº 215, de 5 de novembro de 2008, Seção 1, página 108-109. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>.
- BRASIL. Resolução CONAMA. Nº 257 de 30 de junho de 1999. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=103583>>.
- BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei Nº 13.305, de 2 de agosto de 2010. Presidência da República. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>.
- BRASIL. RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO POR ÁREA DE GESTÃO Nº 9, RESÍDUOS SÓLIDOS. Ministério da Transparência e Controladoria-Geral da União, 2017.
- BALDE, C. P. et al. **The global e-waste monitor 2017**. [s.l: s.n.].

BALBINO, R. d. O. **Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação UV artificial e dióxido de titânio (TiO) como catalisador.** 2015. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 2015.

BONI, R. S. **A pilha de Alessandro Volta (1745-1827): Diálogos e conflitos no final d século XVIII e início do século XIX.** (Mestrado em História da Ciência) - Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2007.

CABRAL, M. et al. **Avaliação do sistema cardiovascular : risco de exposição aos metais pesados.** v. 7 (2019): Suplemento 1, (2019) ANAIS DA 16ª MOSTRA DE SAÚDE p. 88–92, 2019.

CAHINO, A. M. et al. **Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation.** Ceramics International, v. 45, n. 11, p. 13628–13636, 2019.

CAIADO, N. et al. **A characterization of the Brazilian market of reverse logistic credits (RLC) and an analogy with the existing carbon credit market.** Resources, Conservation and Recycling, v. 118, p. 47–59, 2017.

CAMPIOTTI, A. T.; GIORDANO, J. B. **UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS À BASE DE RECICLAGEM DE PILHAS NA ÁREA TÊXTIL.** R.Tec.FatecAM, v. 3, p. 145–165, 2015.

CARLA, A.; GOMES, L.; MELO, S. R. DE. **Pilhas E Efeitos Nocivos.** Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar, v. 10, n. 3, p. 10–15, 2013.

CERETTA, M. B. et al. **Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater.** Journal of Water Process Engineering, v. 35, n. February, p. 101230, 2020.

CESPEDES, G. F. et al. **Use of FTIR in the obtention of resins and peptides synthesis in solid phase.** Quimica Nova, v. 34, n. 4, p. 589–594, 2011.

CHEN C. et al.; Cobalt-Tetracarboxyl-Phthalocyanine Linked with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Chitosan Microspheres - Efficient Catalyst for Dye Degradation. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 2399-2409, 2017.

COSTA, I. M. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de Zn<sub>1-x</sub>MT<sub>x</sub>O (MT=Mn, Fe) obtidas por diferentes métodos de síntese.** 2015. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

DA SILVA, B. O. et al. **Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009.** Quimica Nova, v. 34, n. 5, p. 812–818, 2011.

DALAROSA, R. **Design de baterias: aplicação de materiais naturais para**

**microgeração de energia.** Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 152, 2020.

DAS, D. et al.; **Nickel doped graphitic carbon nitride nanosheets and its application for dye degradation by chemical catalysis.** Materials Research Bulletin, v. 101, p. 291-304, 2018.

DAT, L. Q. et al. **Optimizing reverse logistic costs for recycling end-of-life electrical and electronic products.** Expert Systems with Applications, v. 39, n. 7, p. 6380–6387, 2012.

DE OLIVEIRA NETO, G. C.; DE JESUS CARDOSO CORREIA, A.; SCHROEDER, A. M. **Economic and environmental assessment of recycling and reuse of electronic waste: Multiple case studies in Brazil and Switzerland.** Resources, Conservation and Recycling, v. 127, n. April, p. 42–55, 2017.

DE SÁ, F. P, et al. **Fotodescoloração dos corantes alimentícios vermelho de eritrosina e azul brilhante por fotólise direta.** Brazilian Journal of Development.v. 6, n. 7, p. 46707-46718, 2020.

DIAZ, L. A.; LISTER, T. E. **Economic evaluation of an electrochemical process for the recovery of metals from electronic waste.** Waste Management, v. 74, p. 384–392, 2018.

DUBLIN. **Alkaline Batteries Industry Report 2020 - World Market to Grow from \$17.3 Billion in 2019 to \$24.61 Billion by 2023.** April 3, 2020.

DULMAN, V.; CUCU-MAN, S. M.; OLARIU, R. I.; BUHACEANU, R.; DUMITRAS, M.; BUNIA, I. **A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and macroporous chelating polymer.** Dyes and Pigments, v. 95, n.1, p.79-88, 2012.

DO MAR, I. C, FIGUEIRA, B. A .M, da SILVA, L.N. MERCURY, J. M. R. **Síntese e caracterização de óxido de Mn nanoestruturado em camada (Ca-OL-2) a partir de minérios da antiga mina de serra do navio (Amapá).** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2016), Natal.

EBIN, B. et al. **Investigation of zinc recovery by hydrogen reduction assisted pyrolysis of alkaline and zinc-carbon battery waste.** Waste Management, v. 68, p. 508–517, 2017.

FIGUEIRA, B. A. M, Scheller, R. S. **Síntese e caracterização de óxido de manganês do tipo manganita ( $\gamma$  - MnOOH).** Cerâmica, v. 54, p 193-197. Bélem, 2008.

FERNANDES D., SILVA R., HECHENLEITNER A., RADOVANOVIC E., MELO M. and PINEDA E. **Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide.** Mater.Chem. Phys. 115: 110–115 (2009).

FERREIRA, W. M. et al. **Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência,**

**Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados.** Química Nova na Escola, v. 40, p. 249–257, 2018.

FIGLIARO, M. F.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental.** Revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET, e-ISSN 2236 1170 - v. 18 n. 1 Abr 2014, p. 79-91.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4<sup>a</sup>. ed.; Editora LTC, Rio de Janeiro, 2009.

FORTI, V. **The Global E-waste Monitor 2020.** Disponível em: <<http://ewastemonitor.info/>>.

GASPER, P. et al. **Economic feasibility of a mechanical separation process for recycling alkaline batteries.** Journal of New Materials for Electrochemical Systems, v. 16, n. 4, p. 297–304, 2013.

GALLEGOS, M. et al. **Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination.** Waste Management. V. 33, n. 6, p 1483-1490, 2013..

GIRALDI, T. R. et al. **Use of ZnO:Mn particles for degradation of methylene blue by photocatalysis process.** Cerâmica. V. 62, p. 364, 2016. Disponível em:<<https://doi.org/10.1590/0366-69132016623642000>>. Acesso em 08 de nov. de 2021.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Revisão: corantes têxteis.** Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HAMADE, R. et al. **Life Cycle Analysis of AA Alkaline Batteries.** Procedia Manufacturing, v. 43, p. 415–422, 2020.

HASEGAWA, M. C. et al. **COD removal and toxicity decrease from tannery wastewater by zinc oxide-assisted photocatalysis: a case study.** Environmental Technology, v. 35, n. 13, p. 1589-1595, 2014.

HERRMANN, J.; **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. Applied Catalysis B: Environmental,** v. 99, p. 461-468, 2010.

INMETRO. **Pilhas Alcalinas e Zinco-Manganês.** 2012. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/pilha.asp>>.

ISLAM, M. T.; HUDA, N. **Material flow analysis (MFA) as a strategic tool in E-waste management: Applications, trends and future directions.** Journal of Environmental Management, v. 244, p. 344–361, 2019.

JURABLU, S. FARAHMANDJOU, M. FIROOZABADI, T, P. **Sol-Gel Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles: Study of Structural and Optical Properties.** journal of Sciences, v. 26, n. 3, p. 281-285, 2015.

KATSUMATA, Caroline Pereira. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate**. Journal of Hazardous Materials, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 2006.

LIMA, A. S; SIKORA, M, de S. **Degradação de corantes modelo por fotólise**. Periódico eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, v, 11, n. 08, 2015.

LIMA, D.; ALMEIDA, I.; PAULA, V. **Degradação do corante azul reativo 5G pelo processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. e-xacta, v. 9, p. 101-109, 2016.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. **Metais pesados no ensino de Química. Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LEE, D. et al. **Monitour: Tracking global routes of electronic waste**. Waste Management, v. 72, p. 362–370, 2018.

LOPES, M. S. **Remoção do corante azul reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio**. 2017. p. 113. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual Paulista.

MAIRIZAL, A. Q. et al. **Electronic waste generation, economic values, distribution map, and possible recycling system in Indonesia**. Journal of Cleaner Production, v. 293, p. 126096, 2021..

MATSUBARA, E. Y.; NERI, C. R.; ROSOLEN, J. M. **Pilhas alcalinas: um dispositivo útil para o ensino da química**. Química nova, v. 30, n. 4, 2007.

MICHELIS, I, D. et al. **Recovery of zinc and manganese form alkaline and zinc-carbon spent batteries**. Journal of Power Sources. v. 172, n.1, p. 975-983, 2007.

MARQUES, M. S. et al. **Avaliação Ambiental Dos Líquidos E Percolados Gerados Pelo Aterro Sanitário De Palmas – Tocantins, Um Estudo De Caso / Environmental Assessment of Liquids and Percolates Generated By the Landfill of Palmas - Tocantins, a Case Study**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 11, p. 92501–92512, 2020.

MUNIZ, D. H. DE F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. **Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente**. Universitas: Ciências da Saúde, v. 4, n. 1, p. 83–100, 2008.

NAÇÕES UNIDAS. **Global e-waste suriging: up 21 per cent in 5 years**. Released from Toronto, Bonn, Geneva and Vienna, 28 June 2020.

NAVIDPOUR, A. H. et al. **Plasma-Sprayed Photocatalytic Zinc Oxide Coatings**.

Journal of Thermal Spray Technology, v. 26, n. 4, p. 717–727, 2017.

NETO, A. V. **Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa.** p. 102, 2015.

NGUYEN, T. D.; PHAN, N. H.; DO, M. H.; NGO, K. T. **Magnetic  $Fe_2MO_4$  (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange.** Journal of Hazardous Materials, v. 185, n.2, p. 653–661, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OHAJINWA, C. M. et al. **Impact of informal electronic waste recycling on metal concentrations in soils and dusts.** Environmental Research, v. 164, p. 385–394, 2018.

ONDAS, M. Espectroscopia na região infravermelho. n. 136, p. 136–159, 2006.

PAVIA, Donald. L.; LAMPMAN, Gary. M.; KRIZ, George. S.; VYVYAN, James. R. **Introdução à espectroscopia.** Cengage Learning Brasil, 2016. 9788522123391.

PARK, Y. K. et al. **Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons.** Journal of Hazardous Materials, v. 403, n. 123929, 2021.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes Têxteis: Uma Revisão.** Holos, v. 5, p. 98, 2013.

PINTO, T, T. MACHADADO, A, M, R. RUOTOLO, L, A, M. **Fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de solução residual de formaldeído com o uso de chapa de titânio anodizada.** V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Belo Horizonte, 2014.

KUMAR, S. G. RAO, K. S. R. **Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications.** Royal Society of Chemistry. RSC Adv. v. 5, p. 3306, 2015.

REAL, Luan Rodrigues. **DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O SISTEMA  $Nb_2O_5/UV$ .** 2019. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

RORIZ, E. R. R. et al. **Reciclagem de pilhas: Recuperação do manganês na forma de dióxido de manganês eletrolítico.** 65th Congresso da ABM, Rio de Janeiro, 2010.

SAMPAIO, M. **Produção de Biodiesel por Catalise Heterogênea.** (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de

Tecnologia e de Gestão, Bragança, 2008.

SETHURAJAN, M. et al. **Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 49, n. 3, p. 212–275, 2019.

SINHA, R. et al. **A novel eco-friendly hybrid approach for recovery and reuse of copper from electronic waste.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 1, p. 1053–1061, 2018.

SILVA, PAULO OZERIDE DA. **Métodos de tratamento de efluentes da indústria têxtil** / Paulo Ozeride da Silva. Montes Claros, MG: ICA/UFMG, 2013. 39 f.: il.

SUN, M. et al. **Consumer behavior and perspectives concerning spent household battery collection and recycling in China: A case study.** Journal of Cleaner Production, v. 107, p. 775–785, 2015.

TCHINSA, A. et al. **Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review.** Chemosphere, v. 284, n. 130, p. 131393, 2021.

TECHNAVIO. **Alkaline Battery Market by Product an Geography - Forecast and Analysis 2021-2025.** (2020).

VIEIRA, L. H. C.; SILVA, R. G.; SILVA, B. O.; HENRIQUE JÚNIOR, S. S.; CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C. **Avaliação da qualidade de pilhas alcalinas e zinco-carbono de diferentes procedências.** Eclética Química, v. 38, p. 9-24, 2013.

WAKKEL, M.; KHIARI, B.; ZAGROUBA, F. **Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 96, p. 439–452, 2019.

WANG, J.; WANG, S. **Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mto coechanism.** Chemical Engineering Journal, v. 401, 2020.

WOLFF, E. E. **RECICLAGEM, TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO SEGURA DAS PILHAS ZINCO-CARBONO E ALCALINAS DE MANGANÊS.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2001.

YAQOOB, A, A. et al. **Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based ZnO Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation.** Nanomaterials, v. 10, p. 932, 2020.

ZAMMIT et al. **Inactivation of na urban wastewater indigenous *Escherichia coli* strain by cerium soped zinc oxide photocatalysis.** Royal Society of Chemistry.

RSC Adv, v. 8, p. 26124, 2018.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZHANG, D. **Effects of Deposited Metallic Silver on Nano-ZnO for the Environmental Purification of Dye Pollutants**. S. Afr, J. Chem. v. 65, p 98-103, 2012.

ZHANG, T.; HE, G.; HAN, Y. **How to optimize retailers' recovery strategies for electronic waste**. Journal of Cleaner Production, v. 244, p. 118796, 2020.