

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA GODINHO VANDERLINDE

**PRODUÇÃO DE CATALISADOR A PARTIR DAS PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS E AVALIAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO
CORANTE VERMELHO REATIVO 4B**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

LARISSA GODINHO VANDERLINDE

**PRODUÇÃO DE CATALISADOR A PARTIR DAS PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS E AVALIAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO
CORANTE VERMELHO REATIVO 4B**

**PRODUCTION OF CATALYST FROM DEPLETED ZINC-CARBON BATTERIES
AND EVALUATION OF PHOTOCATALITIC DEGRADATION OF REACTIVE RED
DYE 4B**

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).

Orientador(a): Prof^a. Dra. Ana Paula de Oliveira Schmitz

Coorientador(a): Prof. Me. Edilio Moacir Antonioli

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.

LARISSA GODINHO VANDERLINDE

**PRODUÇÃO DE CATALISADOR A PARTIR DAS PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS E AVALIAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO
CORANTE VERMELHO REATIVO 4B**

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: 10 de dezembro de 2021.

Prof^a. Dra. Ana Paula de Oliveira Schmitz
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Me. Edilio Moacir Antonioli
Mestrado
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

Dedico este trabalho à minha família, que sempre
me incentivou a continuar.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por ter me permitido a vida e me proporcionado concluir mais essa etapa.

Agradeço aos meus pais, Daniela Godinho e Jailson Vanderlinde, pelos conselhos, pelo amor, por todo o suporte que precisei nessa caminhada, sem eles não estaria aqui.

Ao meu namorado Guilherme por todo o amor, companheirismo e apoio.

À minha orientadora professora Dr^a. Ana Paula de Oliveira Schmitz pela paciência, suporte, auxílio e colaboração, foi uma experiência inspiradora estar concluindo o Trabalho de Conclusão de Curso com uma profissional tão comprometida e com imenso conhecimento.

Ao meu coorientador professor Me. Edilio Moacir Antonioli e ao professor Douglas da Costa Ferreira pela participação na banca examinadora de qualificação e pelas sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Wagner da Silveira pela disponibilidade e ajuda nas análises de caracterização.

Às minhas amigas e colegas de curso Alice Hobold Soares e Gersiane Barp, por todo o apoio, momentos de desabafos e risadas ao longo do curso.

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

À UTFPR – Campus Francisco Beltrão e à todos os colaboradores da UTFPR por contribuírem na minha formação acadêmica.

De forma geral, a toda a minha família e amigos que contribuíram de forma direta ou indiretamente na minha formação, agradeço de todo o meu coração.

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a recuperação do zinco a partir de pilhas zinco-carbono exauridas para a aplicação na degradação do corante vermelho reativo 4B. O catalisador sintetizado (C-Zn) ainda foi submetido a caracterizações FTIR, MEV e DRX, para obtenção de informações acerca da estrutura e morfologia do material. O C-Zn foi utilizado como catalisador em ensaios de degradação do corante vermelho reativo 4B com concentração inicial de 100 mg L^{-1} utilizando técnicas de fotólise, catálise e fotocatálise. Afim de verificar as melhores condições operacionais, foram realizados ensaios cinéticos de degradação alterando o valor de pH inicial da solução, tempo para a etapa de adsorção e dosagem de catalisador utilizado. As condições operacionais indicadas foram para pH 7, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e tempo para etapa de adsorção de 15 minutos. O processo de fotocatálise apresentou-se como a melhor proposta de degradação, verificando-se degradação de aproximadamente 80% com 180 minutos de operação. Analisando a cinética de degradação com o modelo matemático de pseudoprimeira ordem, encontrou-se valor de R^2 de até 0,972 para pH 11. Foi observada velocidade de reação similar para valores de pH de 2, 3, 5, 7 e 9, chegando a $0,012 \text{ min}^{-1}$. Para ensaios de reuso do catalisador, observou-se que não houve perdas significativas na eficiência catalítica do C-Zn, possibilitando o uso em mais de um ciclo de degradação do corante vermelho reativo 4B. Em ensaio realizado em sistema batelada utilizando luz solar como fonte de fotoativação do catalisador ZnO, foi possível observar taxa de degradação superior a 60%. Neste contexto, o trabalho apresentou a potencialidade na recuperação de metais a partir de pilhas, emprego de logística reversa e possibilidade de aplicação de produtos recuperados no tratamento de efluentes líquidos, preservando recursos hídricos e o ecossistema.

Palavras-chave: reciclagem, pilhas, zinco, fotocatálise; corante.

ABSTRACT

In the present work, the recovery of zinc from depleted zinc-carbon cells for application in the degradation of the reactive red dye 4B was studied. The synthesized catalyst (C-Zn) was also submitted to FTIR, MEV and DRX characterizations, to obtain information about the structure and morphology of the material. C-Zn was used as a catalyst in degradation tests of the reactive red dye 4B with an initial concentration of 100 mg L^{-1} using photolysis, catalysis and photocatalysis techniques. In order to verify the best operational conditions, kinetic degradation tests were carried out, changing the initial pH value of the solution, time for the adsorption step and dosage of the catalyst used. The indicated operating conditions were for pH 7, catalyst dosage of 1 g L^{-1} and time for adsorption step of 15 minutes. The photocatalysis process presented itself as the best degradation proposal, verifying approximately 80% degradation with 180 minutes of operation. Analyzing the degradation kinetics with the pseudo-first order mathematical model, an R^2 value of up to 0.972 for pH 11 was found. Similar reaction speed was observed for pH values of 2, 3, 5, 7 and 9, reaching 0.012 min^{-1} . For catalyst reuse tests, it was observed that there were no significant losses in the catalytic efficiency of C-Zn, allowing the use in more than one degradation cycle of the reactive red dye 4B. In a test carried out in batch using sunlight as a source of photoactivation of the ZnO catalyst, it was possible to observe a degradation rate higher than 60%. In this context, the work presented the potential for the recovery of metals from batteries, the use of reverse logistics and the possibility of applying recovered products in the treatment of effluents, preserving water resources and the ecosystem.

Keywords: Recycling, batteries, zinc, photocatalysis; dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais componentes da pilha zinco-carbono	16
Figura 2 - Espectro FTIR para o catalisador C-Zn.....	32
Figura 3 - Difractogramas de raios-X para: a) amostra do catalisador C-Zn; b) padrão obtido pelo <i>software</i> para o composto ZnO.....	33
Figura 4 - Difractogramas de raios-X para: a) amostra do catalisador C-Zn; b) padrão obtido pelo <i>software</i> para o composto $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34
Figura 5 - Análise morfológica por MEV do catalisador C-Zn com ampliação de a) 400 vezes e b) 1000 vezes.....	35
Figura 6 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $d = 1 \text{ g L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes valores de pH inicial da solução	37
Figura 7 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes dosagens de catalisador pelo processo de fotocatalise	39
Figura 8 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1}) para diferentes tempos da etapa de adsorção (t_{ads}) pelo processo de fotocatalise	40
Figura 9 – Cinética de degradação da solução de vermelho reativo 4B para fotocatalise ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e dosagem de catalisador = 1 g L^{-1}) para diferentes valores de pH inicial da solução	42
Figura 10 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) pelo processo de fotocatalise para o primeiro e segundo ciclo de utilização do catalisador	44
Figura 11 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) pelo processo de fotocatalise utilizando luz solar para fotoativação do catalisador C-Zn	45
Figura 12 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) utilizando luz solar para fotoativação do catalisador C-Zn.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais componentes da pilha zinco-carbono e suas respectivas porcentagens mássicas.....	17
Tabela 2 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes valores de pH inicial pelo processo de fotocatalise	37
Tabela 3 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B $C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 7, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes dosagens de catalisador pelo processo de fotocatalise	38
Tabela 4 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 7, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1}) para diferentes tempos da etapa de adsorção (t_{ads}) pelo processo de fotocatalise	40
Tabela 5 – Parâmetros ajustados utilizando o modelo matemático de pseudoprimeira ordem para diferentes valores de pH	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Lixo eletrônico	15
2.2	Pilhas zinco-carbono	16
2.2.1	Recuperação de metais e reciclagem de pilhas	18
2.3	Catalisadores à base de zinco	19
2.4	Catálise	20
2.5	Fotólise	21
2.6	Fotocatálise	21
2.7	Resíduos líquidos contendo corantes	22
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	25
3.1	Coleta e desmantelamento das pilhas	25
3.2	Síntese do catalisador	25
3.3	Caracterização do catalisador	26
3.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	26
3.3.2	Difração de raios-X (DRX)	26
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.4	Preparo da solução e determinação da concentração do corante ..	27
3.5	Ensaio de degradação do corante vermelho reativo 4B	28
3.5.1	Catálise	28
3.5.2	Fotólise	29
3.5.3	Fotocatálise	29
3.5.4	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	29
3.6	Reutilização do catalisador	30
3.7	Ensaio de degradação fotocatalítica utilizando a luz solar	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Análises de caracterização do catalisador	32
4.1.1	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	32
4.1.2	Difração de raios-X (DRX)	33
4.1.3	Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	34
4.2	Ensaio de degradação do corante vermelho reativo 4B	35
4.2.1	Ensaio de Catálise.....	35
4.2.2	Ensaio de Fotólise	36

4.2.3	Ensaio de Fotocatálise	36
<u>4.2.3.1</u>	<u>Avaliação da influência do pH</u>	<u>36</u>
<u>4.2.3.2</u>	<u>Avaliação da influência da dosagem de catalisador</u>	<u>38</u>
<u>4.2.3.3</u>	<u>Avaliação da influência do tempo da etapa de adsorção</u>	<u>39</u>
4.2.4	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	41
4.3	Avaliação da reutilização do catalisador	43
4.4	Ensaio de degradação fotocatalítica utilizando a luz solar	44
5	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	49
	APÊNDICE A	53

1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, observa-se um intenso desenvolvimento na tecnologia, o que torna o mercado mais competitivo e com aparelhos mais acessíveis como telefones celulares, computadores, *notebooks*, *tablets*, vídeo *games*, televisores, entre outros (XAVIER; OTTONI; LEPAWSKY, 2021).

Porém, como resultado, verifica-se um crescimento elevado desses produtos que atingem o fim da sua vida útil ou estão inutilizados. Além do mais, os consumidores estão apresentando um comportamento de constante busca por novas tendências tecnológicas e por novos produtos eletrônicos, diminuindo o tempo de vida útil dos produtos. A soma desses fatores propicia um dos maiores problemas enfrentados atualmente em todo o mundo, o gerenciamento correto de lixo eletrônico (AWASTHI et al., 2018; GARG, 2021; ISLAM et al., 2020; ISMAIL; HANAFIAH, 2020).

Ainda é comum que boa parte do lixo eletrônico gerado seja depositado de forma incorreta em aterros ou lixões, que causa consideráveis riscos a todo o ecossistema pela contaminação do solo, do ar, e de recursos hídricos, sendo então uma questão ambiental de grande destaque (DHIR et al., 2021; FORTI et al., 2020; TAN et al., 2017)

Um dos itens encontrados em lixo eletrônico e que apresentam expressivos volumes de resíduos são as pilhas. Elas são fonte de energia para uma grande quantidade de aparelhos de uso doméstico, como, controle remotos, brinquedos, lanternas, calculadores, entre outros (ABID CHAREF et al., 2017; EPBA, 2016). Dentre os principais tipos de pilha utilizadas no mundo, destaca-se na literatura o uso das alcalinas e zinco-carbono (EBIN et al., 2017).

Os metais predominantes nestes tipos de pilhas são o zinco e o manganês (FARZANA et al., 2018). A recuperação destes metais pode propiciar a produção de catalisadores a base de metal que podem ser aplicados para diferentes finalidades, como em tratamento de resíduos líquidos (SADEGH et al., 2017).

Neste caso, a degradação de poluentes em meio líquido se dá pelo uso concomitante de catalisadores com a luz ultravioleta (UV), processo conhecido como fotocatalise, sendo os compostos a base de zinco exemplos de catalisadores com atividade fotocatalítica potenciais para tal finalidade (AHMED et al., 2020; YASHNI et al., 2019).

Uma das aplicações do processo de fotocatalise consiste na degradação dos corantes têxteis, presentes nas águas residuais emitidas pelas indústrias de tingimento de tecidos e lavanderias, por exemplo. Os efluentes têxteis apresentam na sua composição substâncias consideradas tóxicas e que causam problemas no ecossistema aquático como a dificuldade de penetração de luz para ocorrência dos processos fotossintéticos da biota aquática, presença de sólidos suspensos e também pela elevação de carga de matéria orgânica do meio (EL-MEKKAWI et al., 2020; HAJI; PAYVANDY, 2020; MINJU et al., 2019).

Com base nos pontos apresentados, o objetivo principal do trabalho foi a recuperação de zinco contido nas pilhas zinco-carbono o qual pode ser empregado como catalisador, dando uma destinação ecologicamente atrativa a este material. Assim, aplicou-se o catalisador produzido no tratamento do corante têxtil vermelho reativo 4B em um reator fotocatalítico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Lixo eletrônico

O avanço tecnológico conduziu ao aumento do uso de equipamentos eletrônicos, promovendo uma mudança no estilo de vida das pessoas. A grande demanda por melhores e mais inovadores produtos eletrônicos provocou comportamentos de alto consumo na população, de modo que houve o surgimento de um alto índice de lixo eletrônico. Conseqüentemente, a falta do gerenciamento desses materiais após o fim da sua vida útil gera problemas ambientais e sociais, que fazem com que países repensem acerca das possibilidades de destinação adequada desses produtos (DHIR et al., 2021; XAVIER; OTTONI; LEPAWSKY, 2021).

Estima-se que a geração de lixo eletrônico global ultrapassou a marca de 53 milhões de toneladas em 2019 (DHIR et al., 2021; FORTI et al., 2020; ISLAM et al., 2020). O lixo eletrônico é composto por inúmeras substâncias de diferentes classes, dentre essas os metais, como por exemplo paládio, platina, prata, zinco, manganês, cobre e níquel. Esses metais, ao poluírem o meio ambiente, colocam em risco a saúde de todos os seres vivos (GARG, 2021; OGURI et al., 2018; RENE et al., 2021)

O descarte e reciclagem desses materiais se tornou uma questão de preocupação para o mundo todo (XAVIER; OTTONI; LEPAWSKY, 2021). A disposição de rejeitos contendo metais feita de forma incorreta expõe a população a toxicidade inerente ao excesso desses elementos, podendo ter como efeitos doenças que afetam sistema nervoso, respiratório, cerebral, podendo ser até mesmo cancerígeno em alguns casos (HAJI; PAYVANDY, 2020)

O termo lixo eletrônico engloba todos os aparelhos elétricos e eletrônicos, como computadores, *notebooks*, telefones celulares, *tablets*, máquinas de lavar, televisores, geladeiras, rádios, vídeo *games*, câmeras de vídeo, impressoras, entre outros. E dentre os componentes presentes nesses aparelhos, estão as pilhas que muitas vezes servem de fonte de energia para o funcionamento de equipamentos portáteis. Conforme reportado por (EBIN et al., 2017) e (SATHYAMOORTHY; TEJANGKURA; SAWANGPHRUK, 2020), as pilhas alcalinas e zinco-carbono são as predominantes no mercado.

2.2 Pilhas zinco-carbono

As pilhas zinco-carbono são compostas por um eletrodo negativo (ânodo), eletrodo positivo (cátodo) e alguns outros materiais básicos como plástico, papel/papelão e latão. O ânodo é formado de um invólucro de zinco. O cátodo é constituído de um bastão de grafite, contido em uma mistura de dióxido de manganês (MnO_2) e carbono em pó, imerso em uma pasta úmida contendo o eletrólito composto por cloreto de amônio e cloreto de zinco ($NH_4Cl/ZnCl_2$), que forma a pasta eletrolítica (DA SILVA et al., 2011; MANTUANO; CROCCE; SCHWABE, 2011). Na Figura 1, são indicadas as principais partes que compõem a pilha zinco-carbono.

Figura 1 – Principais componentes da pilha zinco-carbono



Fonte: Autoria Própria (2021)

Na Tabela 1, apresentam-se os principais componentes presentes na pilha zinco-carbono e o percentual de cada material na sua composição.

Nota-se a contribuição de aproximadamente 40% dos metais de Mn e Zn presentes neste tipo de pilhas, tornando-se potencialmente viável a recuperação desses elementos.

Tabela 1 - Principais componentes da pilha zinco-carbono e suas respectivas porcentagens mássicas.

Componentes	Porcentagem mássica média (%)
Zinco (Zn)	20
Manganês (Mn)	20
Carbono (C)	10
Aço (liga de ferro-carbono)	15
Outros	35

Fonte: Adaptado (EPBA, 2000)

As pilhas zinco-carbono são habitualmente utilizadas em dispositivos domésticos, tais como, controles remoto, rádios, brinquedos e calculadoras (ABID CHAREF et al., 2017; CALIN et al., 2021) Em consequência da sua curta vida útil e dos altos volumes comercializados, grande quantidade desse tipo de pilha exaurida é gerada anualmente em todo o mundo (HU et al., 2021)

Mesmo com a existência da Resolução 401/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), em que segundo o Art. 18. “Os fabricantes e importadores dos produtos abrangidos por esta Resolução deverão periodicamente promover a formação e capacitação dos recursos humanos envolvidos na cadeia desta atividade, inclusive aos catadores de resíduos, sobre os processos de logística reversa com a destinação ambientalmente adequada de seus produtos” (BRASIL, 2008) isso ainda é pouco divulgado à população, levando ao não cumprimento desta norma (ALVES et al., 2015; FECOMERCIO, 2021).

Metais como zinco, manganês, cobre e ferro são encontrados em pilhas de zinco-carbono e podem ser recuperados e transformados em outros produtos de valor agregado (AMANKWAA; ADOVOR TSIKUDO; BOWMAN, 2017). O descarte de forma incorreta pode causar contaminação do solo, de águas superficiais e subterrâneas. Portanto, há grande necessidade do ponto de vista econômico e ambiental para a reciclagem dessas pilhas exauridas e reaproveitamento de metais a partir destas (HU et al., 2021; SATHYAMOORTHY; TEJANGKURA; SAWANGPHRUK, 2020)

A exposição prolongada de seres humanos a esses metais pode causar inúmeros sintomas, como náusea, febre, dores de cabeça, cansaço, dores abdominais, aumento de pressão arterial, arritmia, além de causar deficiência ao ferro e cobre e afetar o funcionamento de vários órgãos (NATH et al., 2018).

2.2.1 Recuperação de metais e reciclagem de pilhas

Para o processo de reciclagem das pilhas zinco-carbono de modo geral, primeiramente se faz a coleta, seguido do tratamento mecânico que envolve, trituração, separação magnética e peneiramento (TRAN, LAN-HUONG; TANONG, KULCHAYA; JABIR, A.D.; MERCIER, GUY; BLAIS, 2020).

A reciclagem de pilhas é uma das estratégias para uma economia circular. Por se tratarem de materiais pequenos e amplamente dispersos, o processo pode ser considerado oneroso e de grande complexidade, podendo não ser considerado suficientemente viável economicamente (EBIN et al., 2017; HU et al., 2021). Contudo, as inovações nas indústrias de pilhas e baterias destacam a necessidade de gerenciar de forma sustentável esses resíduos, tornando a coleta e reciclagem de pilhas relevante (ABID CHAREF et al., 2017; MASANET; HORVATH, 2012). Pode ser destacado que o âmbito da reciclagem desses materiais envolve não somente aspectos econômicos, mas contribui para minimizar o esgotamento das reservas naturais de metais e possibilita a destinação correta dos resíduos de pilha e baterias, reduzindo os impactos ambientais (FARZANA et al., 2018; NATH et al., 2018; PARK et al., 2021).

Estudos vêm sendo feitos sobre a reciclagem e recuperação dos metais presentes nas pilhas zinco-carbono, em particular sobre os processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico (SATHYAMOORTHY; TEJANGKURA; SAWANGPHRUK, 2020).

O processo pirometalúrgico consiste na volatilização seletiva de metais em altas temperaturas, seguido pela sua condensação (CALIN et al., 2021). Já o processo hidrometalúrgico tem como princípio a dissolução do metal, realizada por meio da lixiviação ácida, promovendo a disponibilização dos metais a serem recuperados na forma solúvel. Em seguida, os metais podem ser recuperados seletivamente por processos como a precipitação química (HU et al., 2021). Porém, este processo apresenta algumas desvantagens como a presença de impurezas na solução lixiviada, o uso produtos químicos e operações tecnológicas indiretas para separação (SATHYAMOORTHY; TEJANGKURA; SAWANGPHRUK, 2020). Entretanto, o processo hidrometalúrgico é considerado com menores efeitos adversos ao meio ambiente, pois apresenta algumas vantagens como o menor consumo de energia, facilidade de operação por não se trabalhar em elevadas temperaturas, baixa emissão de gases tóxicos, entre outras (YAZICI; DEVECI, 2013).

Tendo em vista que as pilhas zinco-carbono são compostas predominantemente pelos metais zinco e manganês, em geral, compostos desses metais são recuperados em processos de reciclagem deste tipo de pilhas (CALIN et al., 2021).

Há vários produtos que podem ser formados a partir dos metais recuperados de pilhas, e podem ser utilizados para fabricação de supercapacitores, para o uso em eletrônica, tecnologias a *laser* e catalisadores (NATH et al., 2018; SATHYAMOORTHY; TEJANGKURA; SAWANGPHRUK, 2020).

2.3 Catalisadores à base de zinco

Dentre os produtos obtidos a partir da reciclagem de pilhas está o óxido de zinco que vêm recebendo uma grande atenção devido sua vasta aplicabilidade, como nas áreas de biomedicina, farmacêutica, em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos, células solares e fotocatalisadores (BAGHERI; NAJAFABADI; BORNA, 2020; FARZANA et al., 2018; NATH et al., 2018; RAJ; CHAND MALI; TRIVEDI, 2018).

Um fotocatalisador é uma variedade de catalisador, apresentando também como principal função a aceleração de reações químicas, sem ser consumido durante o processo (FOGLER, 2009). Contudo, para que ocorra seu funcionamento ele irá absorver a luz UV e então será possível ocorrerem diversas reações químicas intermediárias (KARTHIKEYAN et al., 2020).

Os fotocatalisadores à base de zinco apresentam algumas vantagens, se comparados aos catalisadores de outros metais, tendo uma vasta gama de fontes de matéria-prima, baixo impacto ao meio ambiente e baixo custo de obtenção (YANG et al., 2018). Além disso, este tipo de fotocatalisador pode apresentar forte capacidade de oxidação, boa propriedade fotocatalítica, além de inodoro e ser insolúvel em água. Outro ponto importante do óxido de zinco é que trata-se de um material semicondutor, proporcionando aplicabilidade na catálise, em borrachas, tintas, material cerâmico, fertilizantes e em cosméticos (LEE et al., 2016).

Em estudo feito por Sobrinho (2013), foi determinada a eficiência da degradação do corante azul de metileno (com concentração inicial de 12 mg L^{-1}) pelo processo de fotocatalise utilizando o óxido de zinco, para uma dosagem de catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e apresentou uma eficiência de 70% de degradação.

2.4 Catálise

Uma reação catalítica é caracterizada pela utilização de uma substância (catalisador) que não participa efetivamente da reação, contudo, sua atuação é no aumento da velocidade em que a mesma ocorre. Seu princípio se dá pela atuação do uso de um catalisador sólido, disperso em meio líquido que contém poluente. A ativação do catalisador, neste caso, irá ocorrer somente pelo contato com o poluente que será degradado, não necessitando incidência de luz, por exemplo (LEVENSPIEL, 2000).

Uma reação catalítica heterogênea leva em conta basicamente sete etapas, sendo elas: transferência de massa dos reagentes (líquidos ou gasosos) na superfície externa do catalisador sólido; difusão das espécies reagentes no interior dos poros do catalisador; adsorção dos reagentes na superfície; reação na superfície; dessorção dos produtos formados na superfície; difusão dos produtos do interior dos poros do catalisador até a sua superfície externa; e a disponibilização dos produtos formados no seio da fase fluida por meio de transferência de massa na superfície externa do catalisador (FOGLER, 2009).

Um modelo matemático empregado para descrever dados experimentais de uma reação catalítica é o modelo cinético baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, que considera um reator batelada (sistema fechado), a etapa de reação na superfície como limitante do processo e a concentração da espécie a ser degradada pequena, possibilitando a simplificação da Equação (1), resultando na Equação (2). Para isso, foi considerado que o processo em estudo segue a cinética de pseudoprimeira ordem, levando em consideração que ocorre a degradação de apenas uma espécie (DAS et al., 2018; LUCIONI; VEGA-BAUDRIT, 2012).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k' \frac{K C_A}{1 + K C_A} \quad (1)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k C_A \quad (2)$$

Em que estão presentes a velocidade da reação (r), o tempo de reação (t), a constante cinética da reação (k'), a constante de equilíbrio de reação (K), a

concentração do corante vermelho 4B (C_A), e k é o produto das constantes k' e K , resultando na constante cinética de reação (HERRMANN, 2010).

2.5 Fotólise

Fotólise é uma das formas de tratamento de efluente eficiente e viável economicamente, pois utiliza-se somente de uma fonte de luz, podendo ser solar ou ultravioleta (UV). Para a determinação da radiação que será empregada, dependerá das características do poluente orgânico, além de não necessitar de um catalisador, pois seu princípio se baseia no potencial do poluente de absorver a radiação incidida, o que leva a sua degradação. Para favorecer a degradação das substâncias orgânicas, pode ser adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo esta substância auxiliar na formação dos radicais hidroxila (KATSUMATA, 2014).

2.6 Fotocatálise

A fotocatalise é um processo de oxidação utilizado na degradação de poluentes em meio líquido. Este processo de tratamento de efluentes têm apresentado grande potencial mediante a rápida e eficaz degradação de contaminantes orgânicos (ALI et al., 2017) e também por possibilitar o reaproveitamento de metais, como da reciclagem de pilhas e baterias, para o uso como fotocatalisador. Além disso, reporta-se a possibilidade de utilização da luz solar como fonte de fotoativação do catalisador, o que propicia um menor custo energético para o processo, segurança na operação por não haver possibilidade de exposição dos operadores à luz ultravioleta (UV), além da sustentabilidade do processo (EL-MEKKAWI et al., 2020; KARTHIKEYAN et al., 2020; KHAVAR et al., 2018).

Dentre as várias reações químicas que ocorrem em um processo fotocatalítico, exemplificam-se nas equações (3) à (8) algumas das etapas envolvidas.





Quando o fotocatalisador está sob ação da luz UV, os elétrons (e^-) que estão na banda de valência migram para a banda de condução e então ocorre a formação das lacunas (h^+), conforme observado na Equação (3). O resultado desse processo é a recombinação dos elétrons com moléculas de água, interagindo com o h^+ na banda de valência, formando o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como mostrado nas Equações (4) e (5), sendo este o agente oxidante que promove a degradação do poluente. Porém, nesse processo não ocorre somente a formação do radical hidroxila, podendo ser formado o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), a partir da reação de redução do oxigênio interagindo com os elétrons na banda de condução (Equações (6) e (7)) (BAGHERI; NAJAFABADI; BORNA, 2020; RAJ; CHAND MALI; TRIVEDI, 2018). Assim, por meio de processos de oxidação/redução, o processo de fotocatalise possibilita a mineralização do poluente orgânico, formando compostos intermediários, que resultam na formação de produtos como CO_2 , H_2O , entre outros (Equação (8)) (KARTHIKEYAN et al., 2020; LAU et al., 2020; LEE et al., 2016).

Estudos mostram que o processo de fotocatalise apresenta-se eficiente na degradação de poluentes orgânicos como corantes têxteis, halocarbonos, dioxinas, plastificantes, hidrocarbonetos, surfactantes e fenóis (EL-MEKKAWI et al., 2020; KARTHIKEYAN et al., 2020; PARK et al., 2021).

2.7 Resíduos líquidos contendo corantes

A contaminação da água e a escassez de água potável de qualidade são alguns dos maiores problemas enfrentados em todo o mundo, tendo impacto diretamente no ecossistema e em organismos vivos (BACHMANN PINTO; MIGUEL DE SOUZA; DEZOTTI, 2018). Por esses motivos, é de grande importância assegurar que os resíduos líquidos sejam descartados de maneira adequada (HAJI; PAYVANDY, 2020). As indústrias são as maiores geradoras de resíduos líquidos contendo diversos tipos de contaminantes.

O setor têxtil envolve significativos volumes de água em seus processos e conseqüentemente, seus resíduos líquidos também são volumosos e requerem o devido tratamento para o descarte seguro (CRUZ et al., 2019; KÖKTÜRK et al., 2021). O gerenciamento adequado deste tipo de resíduo é requerido pois essas águas residuais contêm diversas substâncias poluentes, com destaque para os corantes (EL-MEKKAWI et al., 2020; KHAN; ANAS; MALIK, 2019).

A toxicidade dos corantes impacta de diferentes formas o meio ambiente, podendo afetar diretamente os seres vivos em contato com águas contaminadas. Isso se deve às suas características tóxicas ou decorrentes da biotransformação do corante que pode produzir compostos como aminas aromáticas, benzidinas, p-fenilenodiamina e outros intermediários, com potencialidade mutagênica e carcinogênica (KÖKTÜRK et al., 2021). Ademais, os corantes podem ainda alterar as condições do meio aquático prejudicando processos essenciais como a fotossíntese (BAGHERI; NAJAFABADI; BORNA, 2020). Dentre os principais parâmetros de qualidade da água alterados pela presença de corantes, podemos citar alterações na cor, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos dissolvidos e pH (BACHMANN PINTO; MIGUEL DE SOUZA; DEZOTTI, 2018; CRUZ et al., 2019).

Alguns métodos são capazes de remover as estruturas químicas dos corantes das águas residuais, como a coagulação/floculação, separação por membranas, tratamentos biológicos, adsorção, ozonização e fotocatalise (CRUZ et al., 2019; LEE et al., 2016; MINJU et al., 2019).

Os corantes podem ser classificados em diferentes grupos sendo eles ácido, básico, azóico, dispersivo, sulforoso, reativo e direto (HUANG et al., 2017). Dentre esses grupos os corantes reativos estão entre os mais utilizados devido ao seu potencial de estabilidade (CRUZ et al., 2019).

Dentre os corantes reativos está o corante vermelho reativo 4B que é constantemente encontrado em processamento de tecidos de algodão. A estrutura química deste corante aniônico é constituída com moléculas formadas por grupos cromóforos com ligações azo ($N = N$) em anéis aromáticos e apenas um grupo reativo, o vinilsulfona (KÖKTÜRK et al., 2021; MAYARA; CRESPIÃO, 2017). A vantagem da utilização deste corante é que os grupos reativos proporcionam uma maior interação com as fibras do tecido, com maior estabilidade na cor. Entretanto, devido à hidrólise, o tingimento pode resultar em um baixo percentual de fixação, gerando grande volume

de águas residuais contaminadas com concentrações significativas do corante (MAEDA et al., 2019).

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1 Coleta e desmantelamento das pilhas

A coleta das pilhas zinco-carbono foi feita em centros de arrecadação da cidade de Francisco Beltrão-PR. Uma triagem foi realizada pela marca e qualidade em que se encontraram as pilhas, optando-se pela marca de maior quantitativo e pilhas em melhor estado de conservação (sem rompimento da estrutura ou vazamento).

Para a recuperação dos metais contidos nas pilhas foi necessário o seu desmantelamento, sendo separada a capa metálica externa, a camada de papelão e então o invólucro de zinco (ânodo), sendo removido o bastão de grafite e a pasta eletrolítica. Neste estudo, foi utilizado apenas o invólucro de zinco para a produção do catalisador, porém, cabe ressaltar que outros projetos do grupo de pesquisa visam a recuperação dos componentes da pasta eletrolítica e do bastão de grafite. Os materiais não utilizados em outras pesquisas, por sua vez, apresentam baixo risco de toxicidade e podem ser encaminhados para reciclagem convencional (capa metálica externa, papelão, plástico).

3.2 Síntese do catalisador

Para a produção do catalisador foram utilizados em média 10 invólucros de zinco de pilhas zinco-carbono AA e adicionados cerca de 400 mL de água destilada e 100 mL de ácido nítrico (HNO_3 P.A. Anidrol 65,0%) sob agitação magnética até a dissolução total do metal. Em seguida, foram adicionados 80 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH P.A. 30,0%, marca Synth) ou até atingir o pH 7,0 e formar um precipitado (NETO, 2015). O precipitado foi filtrado, e seco em estufa (50°C), até massa constante. O material foi então macerado em cápsula de porcelana com pistilo, para obtenção de uma granulometria homogênea, sendo este o catalisador produzido, denominado C-Zn.

3.3 Caracterização do catalisador

Para a caracterização do catalisador, foram feitas análises para averiguação das características estruturais, químicas, morfológicas e texturais. Para isso, diferentes técnicas foram empregadas, como a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permitiu definir dados sobre a morfologia e estrutura da amostra. Para a determinação da estrutura cristalina do material foi feita a análise por difração de Raios-X (DRX). E por fim, para obter informações acerca dos grupos funcionais da estrutura das amostras e também do mecanismo de fotocatalise, foi feita a análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na análise FTIR investiga-se os grupos funcionais que estão presentes na amostra, tendo como seu princípio a absorção de luz na região infravermelho do espectro eletromagnético, convertendo em vibrações moleculares. A amostra foi macerada e misturada com uma quantidade de brometo de potássio (KBr), formando uma pastilha fina. A varredura do espectro foi realizada em transmitância na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro FTIR (Marca: PerkinElmer, Modelo: Frontier), na Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco.

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

O princípio da análise DRX se baseia na incidência de feixes de raios-X em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, medindo os ângulos e as intensidades dos feixes difratados. A análise foi realizada em um equipamento Difratômetro de Raios-X (Marca: Rigaku, Modelo: Miniflex 600), operando com 2 $^{\circ}$ Cmin $^{-1}$ em modo contínuo, na Central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco. Para a análise dos resultados, foi utilizado o *software Crystallographica Search-Match* verificando as estruturas cristalinas do catalisador e identificando a semelhança com estrutura de compostos conhecidos.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia da amostra de óxido de zinco foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV (modelo TM3000, Hitachi) com filamento de tungstênio. A amostra foi coletada e depositada em uma câmara para amostras de 70 mm de diâmetro preparada com fita de carbono e cobre. A partir da passagem de um feixe de elétrons é que se examina a superfície da amostra, de forma que quando o feixe atinge a superfície os elétrons são captados por um detector e geram um sinal elétrico, projetando uma imagem. A partir desta imagem é possível obter informações acerca da sua morfologia e a organização estrutural. A realização desta análise foi feita na Central de análises da UTFPR – Campus Pato Branco/PR.

3.4 Preparo da solução e determinação da concentração do corante

A solução de corante vermelho reativo 4B (marca Texpal) foi preparada com 0,1 g do corante em pó completando-se o volume para 1 L com água destilada (concentração inicial de 100 mg L^{-1}). O pH da solução foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) ou hidróxido de sódio (1 mol L^{-1}) para cada condição a ser definida.

A concentração do corante vermelho reativo 4B foi determinada a partir da técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis). Para determinar o comprimento de onda de maior absorção do corante foi realizada a varredura, sendo esse definido como 518 nm. Foi então construída a curva de calibração no intervalo de concentração do corante de 0 a 100 mg L^{-1} , para relacionar a concentração do corante com a absorbância medida em cada amostra. Na Equação 7, representa-se a curva de calibração do corante vermelho reativo 4B ($R^2 = 0,9982$).

$$\text{Concentração (mg L}^{-1}\text{)} = 55,96 * \text{Absorbância} \quad (7)$$

Para determinação da porcentagem de degradação do corante, foi relacionada a concentração inicial e final do corante em solução (mg L^{-1}), sendo a eficiência de degradação expressa na Equação 9.

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (9)$$

Sendo C_0 , a concentração inicial do corante e C a concentração residual do corante após o processo de tratamento.

3.5 Ensaios de degradação do corante vermelho reativo 4B

Para os ensaios preliminares, foram realizados testes de degradação por catálise, fotólise e fotocatálise, visando averiguar a contribuição do catalisador e luz UV separadamente, além da combinação dos dois, respectivamente. Para a avaliação da degradação do corante vermelho reativo 4B pelos três processos, todos ensaios foram feitos em sistema batelada, com um volume 200 mL de solução de corante com pH ajustado para o valor requerido.

Cabe ressaltar que para todos os ensaios foi realizado o estudo cinético com retiradas de alíquotas para análise ao longo do tempo reacional em intervalos de tempo predefinidos. Em todos os ensaios, as amostras coletadas foram centrifugadas (3000 rpm por 5 min) e o sobrenadante analisado em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de máxima absorção do corante vermelho reativo 4B (518 nm) para determinação da sua concentração. Além disso, analisou-se as condições operacionais que favorecem a degradação do corante, investigando-se variáveis como a dosagem de catalisador utilizando três quantidades de massa distintas (0,5, 1,0 e 1,5 g L⁻¹), pH inicial da solução de corante (2, 3, 5, 7, 9 e 11) e tempo de adsorção para fotocatálise, avaliando em 5, 15 e 25 min.

3.5.1 Catálise

Para os ensaios de catálise (apenas com o uso do catalisador), utilizou-se como pH inicial da solução os valores de 2 e 7, e dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹. A mistura reacional (solução de corante e catalisador) foi mantida sob agitação constante em bancada por 3 h.

3.5.2 Fotólise

Nos ensaios de fotólise (apenas com o uso de luz UV), foram avaliados os valores de pH inicial da solução de 2 e 7. A solução de corante ficou sob agitação constante com incidência de luz UV durante 3 h em uma câmara fotocatalítica de bancada. Nesta câmara fotocatalítica, tem-se a estrutura de uma caixa de madeira (para isolamento da luz UV), um agitador magnético no centro da mesma sobre o qual é disposto o reator batelada de vidro, e ainda na parte superior uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (250 W), sem o bulbo de proteção.

3.5.3 Fotocatálise

No caso dos testes de fotocatálise, foram realizados ensaios em diferentes valores de pH inicial das soluções, sendo esses 2, 3, 5, 7, 9 e 11. Utilizou-se uma dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} , com concentração da solução de corante de 100 mg L^{-1} . A mistura reacional ficou sob agitação constante, sendo que nos primeiros 15 min da reação esta foi mantida no escuro (tempo referente a etapa de adsorção) e então posteriormente exposta a luz UV por 3 h.

Os testes de dosagem de catalisador ($0,5$, 1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$) e tempo para a etapa de adsorção (5, 15 e 25 min) também foram realizados em fotocatálise heterogênea. Todos os testes ocorreram com concentração da solução de corante de 100 mg L^{-1} e por 3 h.

3.5.4 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

Para a representação dos dados experimentais da cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B e para viabilizar a determinação das constantes cinéticas que regem os testes de fotocatálise, utilizou-se o modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Para isto, considerou-se que o processo estudado segue o mecanismo de degradação de Langmuir-Hinshelwood, considerando a degradação de apenas uma espécie (DAS et al., 2018). A partir da integração da Equação (2), obtém-se a Equação (10).

$$C = C_0 \cdot \exp^{-k \cdot t} \quad (10)$$

onde,

C_0 = concentração inicial (mg L^{-1})

k = constante cinética de reação (min^{-1})

C = concentração residual do corante após determinado tempo (mg L^{-1})

t = tempo (min)

3.6 Reutilização do catalisador

Para averiguar a eficiência do catalisador produzido em seu segundo ciclo de uso, foram realizados ensaios de reutilização do catalisador. O teste foi realizado empregando o processo de fotocatalise como forma de tratamento. Após a finalização do primeiro ciclo da utilização do catalisador, o mesmo foi separado por filtração à vácuo em membrana ($0,45 \mu\text{m}$) e devido à presença de corante aderido na superfície do catalisador, o mesmo foi lavado seguidas vezes com água destilada, a fim de evitar influências no próximo ciclo de uso. Em seguida, o catalisador foi seco em estufa a 55°C por 24 h. Após o tempo de secagem, o catalisador foi empregado para a degradação em uma alíquota de 300 mL de solução de corante (100 mg L^{-1}) nas condições de pH inicial da solução de 7, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e 15 min para a etapa de adsorção, com tempo reacional de 3 h. Deste modo, foi possível comparar a eficiência na reutilização do catalisador em um novo ciclo de degradação.

3.7 Ensaio de degradação fotocatalítica utilizando a luz solar

A partir das condições experimentais determinadas nos ensaios preliminares (pH inicial da solução de 7, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e 15 min para a etapa de adsorção), foi realizado ensaio para avaliação do potencial da luz solar na degradação do corante vermelho reativo 4B pela técnica de fotocatalise. Dessa maneira, foi utilizada a luz solar como fonte de fotoativação do catalisador C-Zn. O reator de vidro, contendo a solução de corante, ficou disposto em ambiente externo com a realização do ensaio em horário de maior incidência de sol (entre as 12 e 15 h), na estação da primavera (mês de novembro).

Para acompanhamento da cinética de degradação por processo fotocatalítico solar, foram retiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo, durante 3 h de tempo reacional. Em seguida, as amostras foram centrifugadas (3000 rpm por 5 min) e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (518 nm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises de caracterização do catalisador

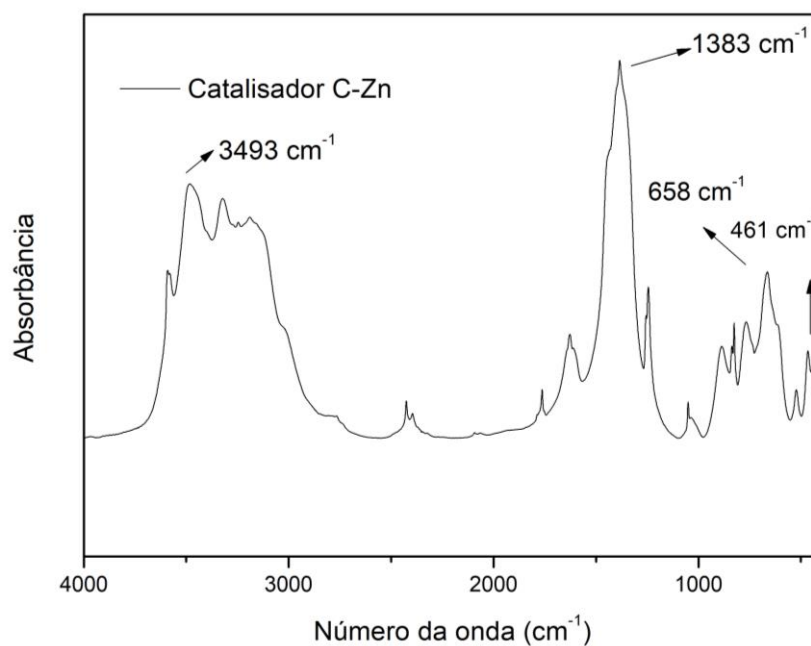
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 2, apresenta-se o espectro FTIR do catalisador C-Zn. Ao analisar o espectro na região compreendida entre 4000 - 400 cm^{-1} , notam-se picos em diferentes bandas.

Segundo Jurablu et al. (2015) os picos observados entre 3500 cm^{-1} e próximas de 1630 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento e flexão do grupo O-H, pois há água adsorvida. Os picos registrados entre 1300 – 1500 cm^{-1} são relacionados com as ligações C=O, conforme reportado por Ondas (2006).

Os picos envolvidos nas bandas de 750 – 850 cm^{-1} e 400 – 500 cm^{-1} , segundo Jurablu et al. (2015) são característicos de estiramento de ligações Zn-O ou de Al-O, já que o alumínio e o zinco possuem vibrações de estiramento entre essas regiões. Assim, há indícios que o catalisador C-Zn sintetizado pode tratar-se de um composto a base de óxido de zinco.

Figura 2 - Espectro FTIR para o catalisador C-Zn

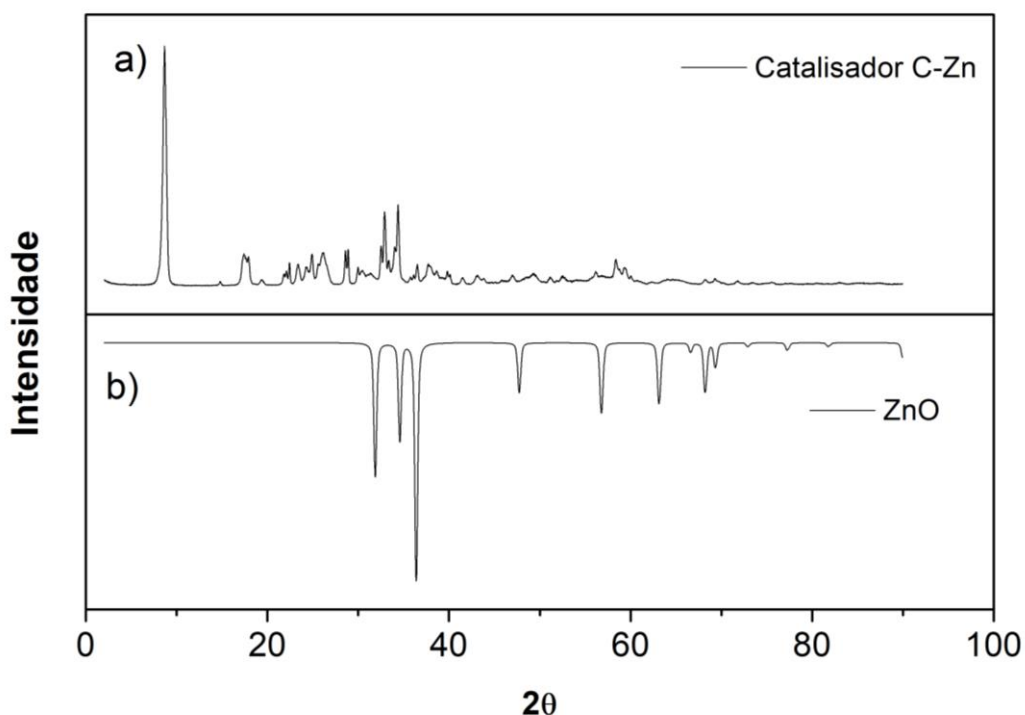


Fonte: Autoria Própria (2021)

4.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 3(a), apresenta-se o difratograma de raios-X do catalisador C-Zn produzido. Na Figura 3(b) apresenta-se um difratograma padrão de amostras contendo ZnO, o qual foi gerado a partir de dados da biblioteca de banco de dados do *software Crystallographica Search-Match*.

Figura 3 - Difratogramas de raios-X para: a) amostra do catalisador C-Zn; b) padrão obtido pelo *software* para o composto ZnO



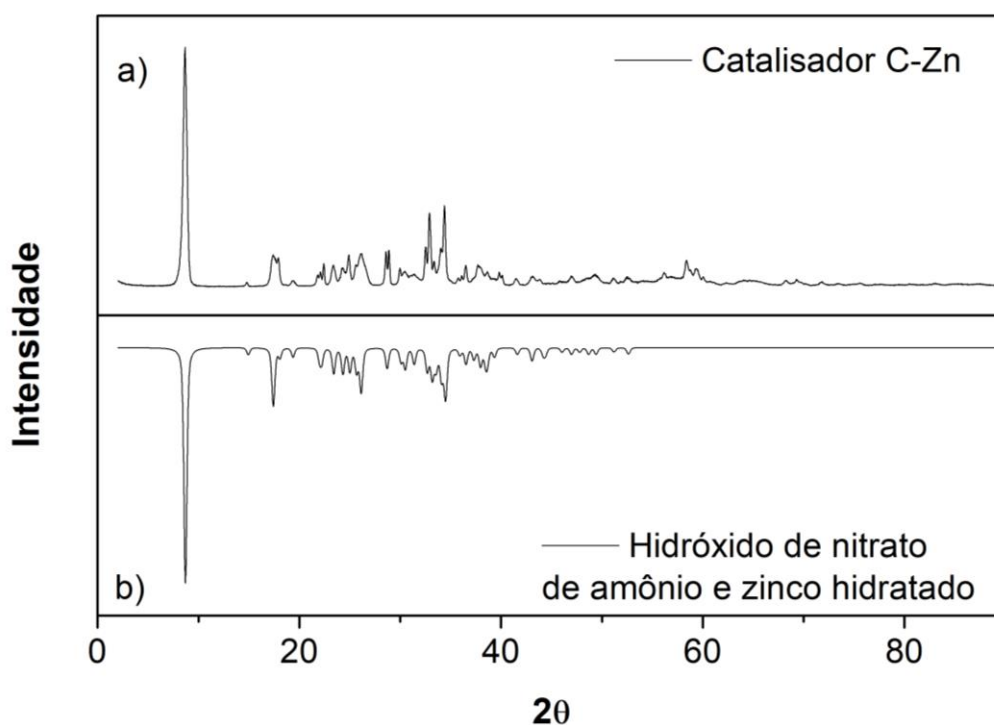
Fonte: Autoria Própria (2021)

Quando se observa a Figura 3, sabe-se que alguns picos discrepantes do esperado podem indicar impurezas presentes no ânodo. Porém, nota-se que os resultados obtidos pela análise de caracterização por DRX do catalisador C-Zn, são distintos da estrutura cristalina do ZnO apresentado pela biblioteca do *software*, demonstrando que o produto formado não se trata, ou se trata parcialmente do óxido de zinco.

Foi então realizada a tentativa de comparação do material produzido com a estrutura do composto de hidróxido de nitrato de amônio e zinco hidratado ($\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), podendo esse ser formado durante a síntese do catalisador. Como observa-se na Figura 4, houve semelhanças nos picos, indicando

que o composto $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que pode ter ocorrido a formação desse outro composto, em virtude dos reagentes utilizados no processo de síntese do catalisador.

Figura 4 - Difratomogramas de raios-X para: a) amostra do catalisador C-Zn; b) padrão obtido pelo software para o composto $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Autoria Própria (2021)

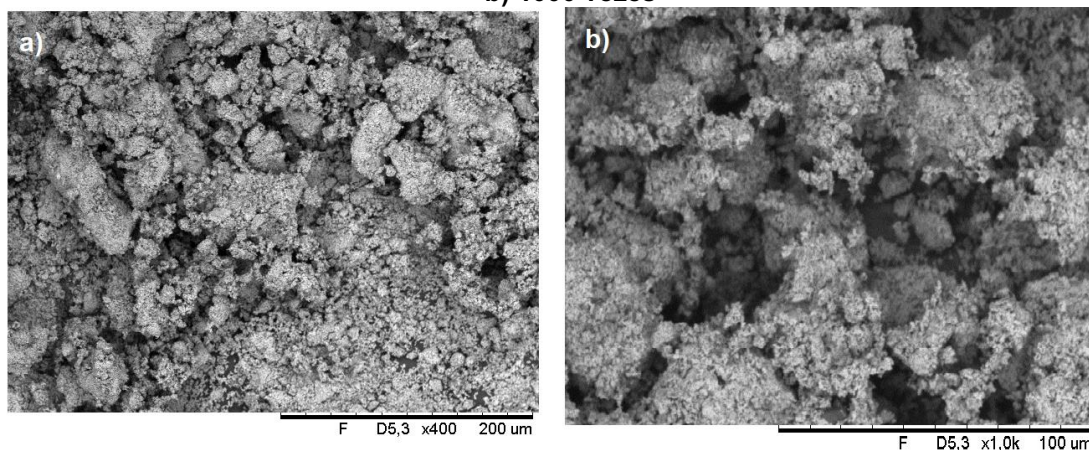
Deste modo, não foi possível determinar se o catalisador formado tratava-se de óxido de zinco como esperado, sendo de grande relevância análises complementares para a especificação do composto que foi sintetizado. Entretanto, o material teve comportamento efetivo na atividade fotocatalítica, proporcionando atingir o objetivo de degradação do corante vermelho reativo 4B. Dessa forma, acredita-se que houve a formação parcial da estrutura do composto desejado, requerendo pesquisas adicionais para a identificação e sua caracterização.

4.1.3 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Afim de identificar as características morfológicas do material realizou-se a análise de microscopia de varredura eletrônica. Nas Figuras 5(a) e 5(b) apresenta-se

a caracterização microestrutural do material com aplicações de 400 vezes e 1000 vezes, respectivamente.

Figura 5 - Análise morfológica por MEV do catalisador C-Zn com ampliação de a) 400 vezes e b) 1000 vezes



Fonte: Autoria Própria (2021)

Como pode ser observado na Figura 5, há porosidade na estrutura do catalisador, e verificam-se formas irregulares e morfologia aglomerada.

No estudo feito por Costa (2015), amostras de ZnO apresentam características morfológicas variáveis com a temperatura, sendo que em temperaturas de sintetização mais elevadas, como 300°C, o material apresenta-se em formato bastão com maior definição, o que também foi constatado por Jurablu (2015). Como nesse caso a síntese foi realizada na temperatura de 50°C, isso pode ter impactado na definição da estrutura, com formação parcial do ZnO apenas, como já reportada nos resultados de DRX apresentados.

4.2 Ensaio de degradação do corante vermelho reativo 4B

4.2.1 Ensaio de Catálise

A fim de averiguar se o catalisador apresenta potencial de degradação do corante vermelho reativo 4B na ausência de luz UV, foram realizados ensaios preliminares de catálise.

Os ensaios foram efetuados em pH inicial da solução de corante de 2 e 7, obtendo-se como resultado uma taxa de degradação de aproximadamente 15 % e

10%, respectivamente. Desta forma, pode-se observar que não houve tratamento significativo do corante vermelho reativo 4B, já que esses percentuais de degradação foram baixos, indicando-se que não há atividade catalítica representativa na ausência de luz UV.

4.2.2 Ensaio de Fotólise

Para avaliar a degradação do corante vermelho reativo 4B apenas pela exposição da solução à luz UV, foram realizados testes de fotólise em pH inicial 2 e 7. As porcentagens de degradação obtidas nesses ensaios foram inferiores a 1 % para pH 7 e até aproximadamente 5 % para pH 2. Sendo assim, a degradação não foi significativa, ou seja, não foi observada contribuição apenas da luz UV na degradação do corante em estudo.

4.2.3 Ensaio de Fotocatálise

4.2.3.1 Avaliação da influência do pH

Para este teste foi utilizado o catalisador C-Zn juntamente com a exposição à luz UV, sendo os resultados apresentados na Tabela 2. Quando analisado o comportamento cinético para todos os valores de pH inicial da solução de corante avaliados, nota-se um aumento gradativo da porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B no decorrer do tempo. Além disso, não foi observada variação significativa na eficiência global de degradação do corante com a alteração no pH da solução, com valor médio de 83 ± 3 % de degradação após 180 min de reação.

Como pode ser observado na Tabela 2, ao fazer uso concomitante do catalisador C-Zn e da luz UV, ocorre um aumento significativo na capacidade de degradação em comparação com os resultados obtidos para fotólise (degradação inferior a 5 %) e para catálise (degradação inferior a 15 %).

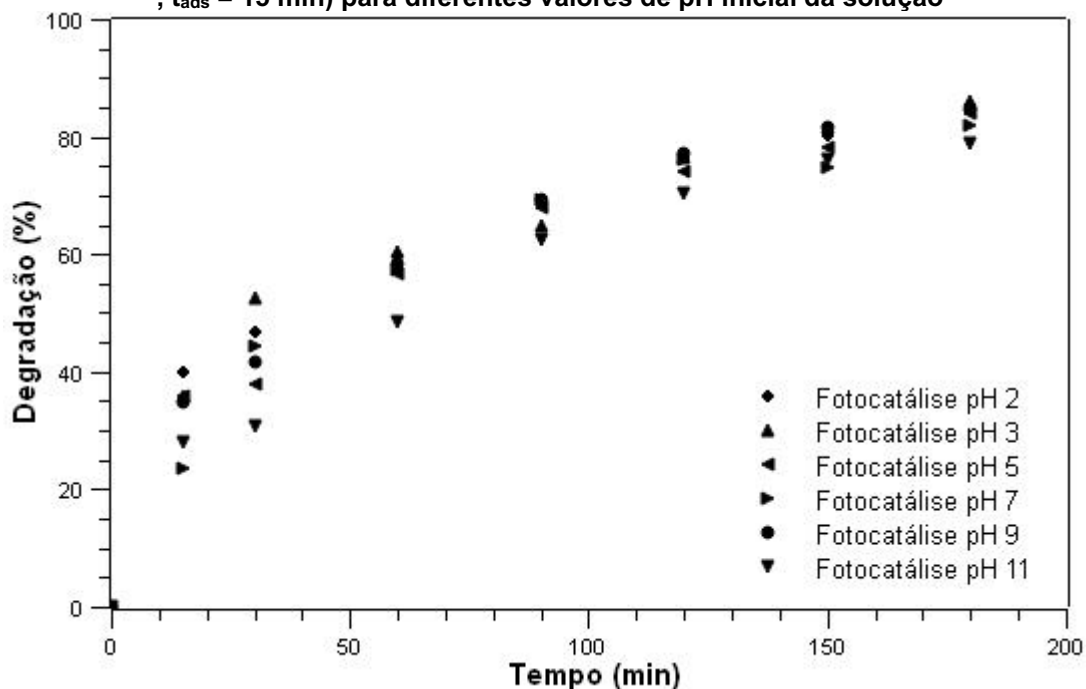
Tabela 2 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes valores de pH inicial pelo processo de fotocatalise

Tempo de reação (min)	Degradação (%)					
	pH 2	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	0	0	0	0	0	0
15	40,00	35,74	35,83	23,46	34,75	27,97
30	46,65	52,48	37,72	44,41	41,65	30,65
60	59,78	60,41	56,75	57,29	58,46	48,38
90	69,40	64,81	68,08	69,31	69,17	62,55
120	76,37	76,38	74,09	76,17	77,30	70,22
150	80,11	81,66	78,21	74,79	81,56	76,03
180	85,22	85,90	83,85	81,76	84,70	78,84

Fonte: Autoria Própria (2021)

Esses resultados são ainda apresentados na Figura 6, na qual são verificadas as curvas cinéticas para a degradação do corante vermelho reativo 4B em diferentes valores de pH inicial da solução.

Figura 6 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $d = 1 \text{ g L}^{-1}$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes valores de pH inicial da solução



Fonte: Autoria Própria (2021)

Tendo em vista que os resultados da degradação do corante, para os diferentes valores de pH, foram semelhantes entre si (se mantiveram na faixa de aproximadamente 80%), optou-se por trabalhar com o pH 7 para a realização dos

testes subsequentes, já que se trata de um pH próximo ao encontrado em efluentes de indústrias têxteis contendo esse tipo de corante. Assim, pode-se minimizar os gastos requeridos com ajuste do pH. Ademais, ao empregar pH 7 para o processo de fotocatalise, a solução residual após o tratamento poderá apresentar pH nessa faixa, o que facilita o descarte após o tratamento do corante, visto que aproxima-se da faixa de pH definida pela legislação (5 a 9) para descarte de efluentes no meio ambiente (BRASIL; 2011).

4.2.3.2 Avaliação da influência da dosagem de catalisador

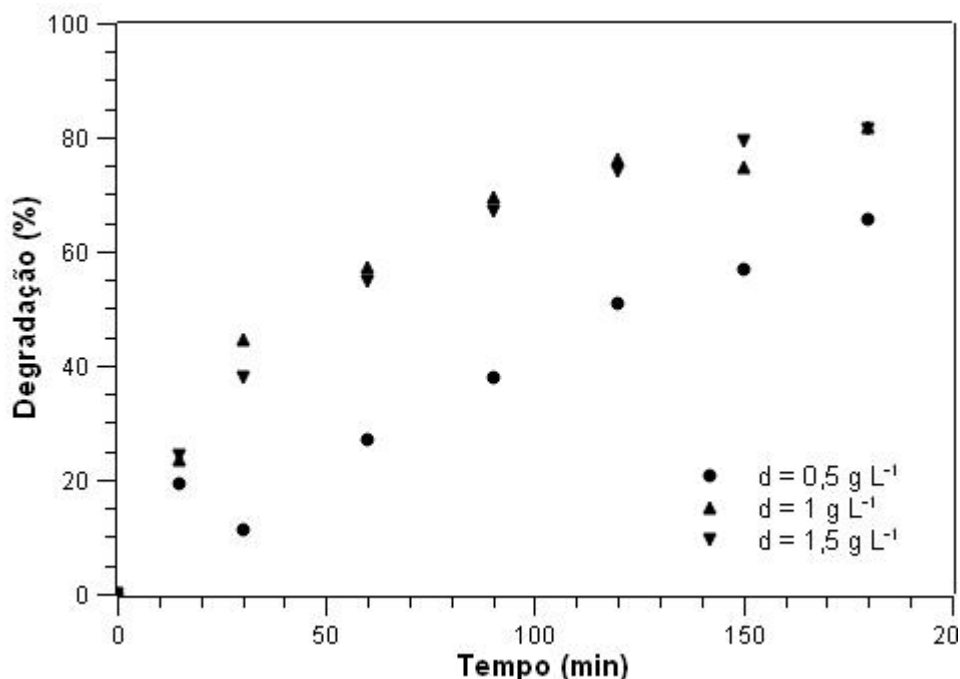
Para o teste de dosagem de catalisador, procurou-se avaliar como a massa de catalisador disposta no meio reacional impacta na capacidade de degradação do corante, sendo os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3 e na Figura 7.

Tabela 3 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B $C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 7, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes dosagens de catalisador pelo processo de fotocatalise

Tempo de reação (min)	Degradação (%)		
	0,5 g L ⁻¹	1,0 g L ⁻¹	1,5 g L ⁻¹
0	0,00	0,00	0,00
15	19,25	23,46	24,15
30	11,09	44,41	37,85
60	26,95	57,29	54,83
90	37,87	69,31	66,99
120	50,86	76,17	74,04
150	56,84	74,79	79,35
180	65,57	81,76	81,32

Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 7 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) para diferentes dosagens de catalisador pelo processo de fotocatalise



Fonte: Autoria Própria (2021)

Como pode ser observado na Figura 7, houve diferença considerável na porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B quando comparada a utilização de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ com as demais dosagens de catalisador (1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$). Esse resultado se dá devido a diminuição de massa de catalisador no meio reacional, tornando-se insuficiente para catalisar a reação com a mesma eficiência pela menor disponibilidade de sítios ativos do catalisador. Por outro lado, os resultados para as dosagens de $1,0$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$ foram semelhantes, como demonstrado no Apêndice A. Dessa forma, foi escolhida a dosagem de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em função da melhor homogeneidade do material e por não ser necessário o dispêndio de maiores quantidades de massa de catalisador, visto que isto leva a maiores custos ao processo e não impacta na melhora na capacidade de degradação do corante.

4.2.3.3 Avaliação da influência do tempo da etapa de adsorção

Para avaliar o efeito do tempo da etapa de adsorção na eficiência do processo, foram realizados testes em que foram fixadas condições de pH (7), concentração inicial do corante (100 mg L^{-1}) e a dosagem de catalisador (1 g L^{-1}). Nestes ensaios, foi promovida somente a variação do tempo de contato com a mistura reacional na

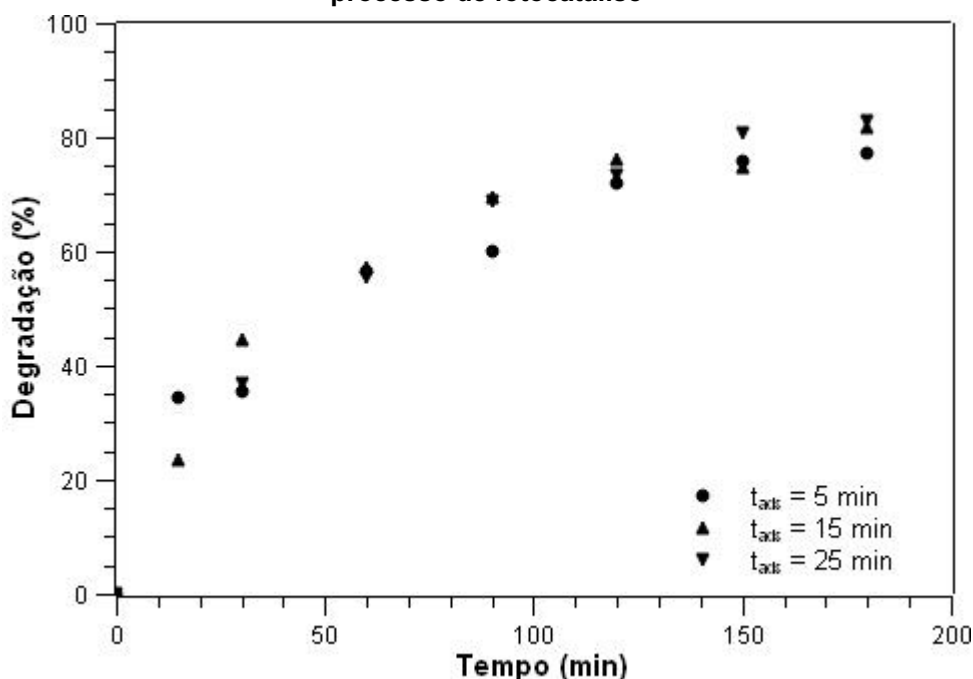
ausência da luz UV no início da reação fotocatalítica, sendo os resultados apresentados na Tabela 4 e na Figura 8.

Tabela 4 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1}) para diferentes tempos da etapa de adsorção (t_{ads}) pelo processo de fotocatalise

Tempo de reação (min)	Degradação (%)		
	5 min	15 min	25 min
0	0,00	0,00	0,00
15	34,39	23,46	18,43
30	35,46	44,41	36,86
60	56,63	57,29	55,32
90	60,08	69,31	68,88
120	71,82	76,17	73,49
150	75,69	74,79	80,81
180	77,12	81,76	82,95

Fonte: Autoria Própria (2021)

Figura 8 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1}) para diferentes tempos da etapa de adsorção (t_{ads}) pelo processo de fotocatalise



Fonte: Autoria Própria (2021)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 8, não houve diferença significativa na porcentagem de degradação do corante pela variação do tempo da etapa de adsorção, como mostrado no Apêndice A. Deste modo, indica-se o emprego do tempo de 15 min, para garantir que a etapa de adsorção ocorresse de maneira

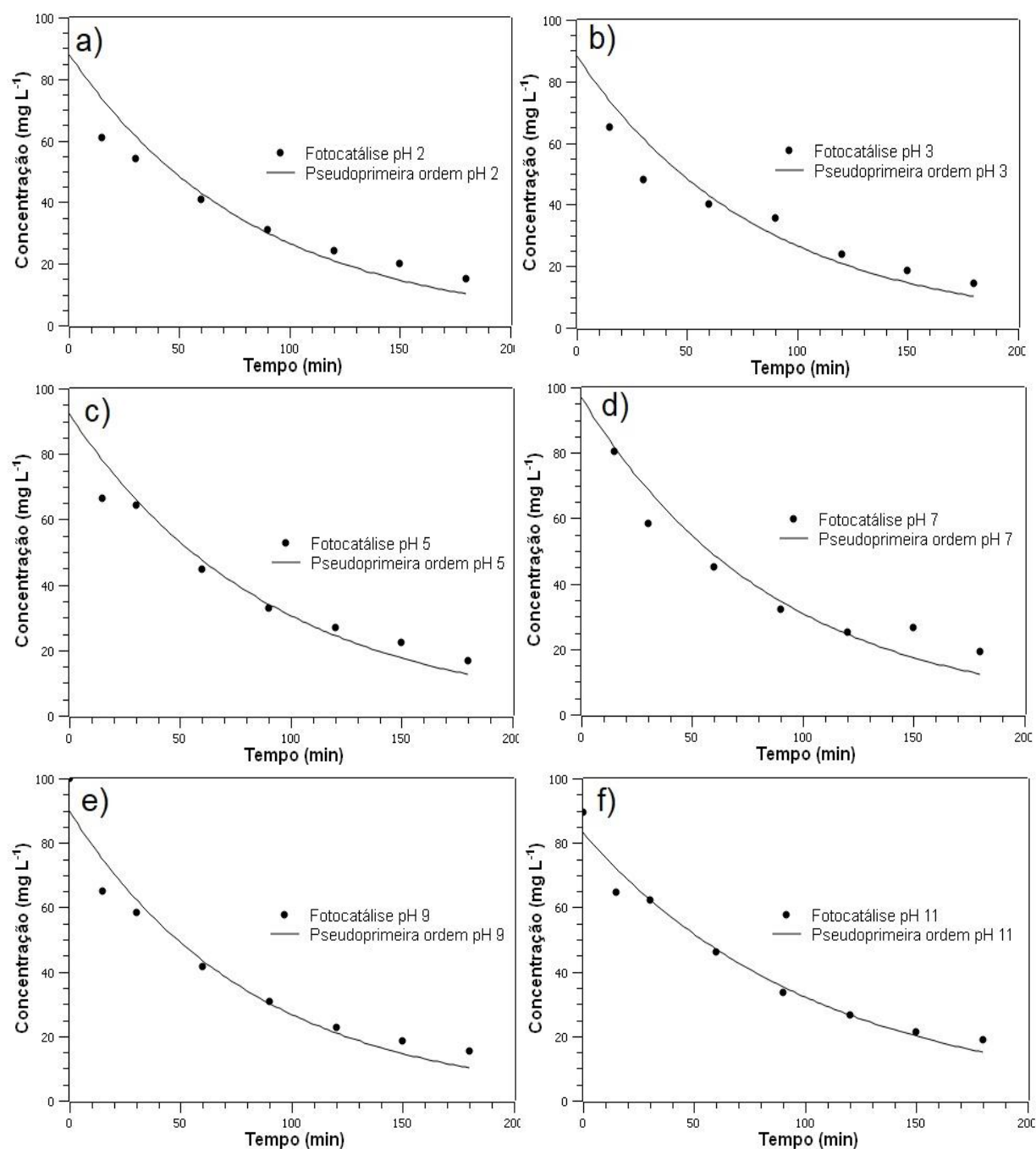
adequada, não sendo necessário tempo superior, visto que não impacta em acréscimo na porcentagem de degradação do corante vermelho reativo 4B.

4.2.4 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

A fim de averiguar o comportamento cinético do catalisador para a técnica de fotocatalise, foi aplicado o modelo baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para cinética de reação de pseudoprimeira ordem. Considerou-se somente uma espécie química a ser degradada e a etapa de reação na superfície como etapa limitante da velocidade de reação. Os dados experimentais utilizados para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem foram coletados aplicando as condições operacionais de dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} , tempo da etapa de adsorção de 15 min, variando-se os valores de pH inicial da solução.

Para avaliar a cinética de reação no processo de fotocatalise pelo modelo de pseudoprimeira ordem (Figura 9 (a à f)), nota-se uma diminuição constante da concentração. Além disso, observa-se que o equilíbrio começa a ser estabelecido a partir dos 150 minutos de reação.

Figura 9 – Cinética de degradação da solução de vermelho reativo 4B para fotocátalise ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e dosagem de catalisador = 1 g L^{-1}) para diferentes valores de pH inicial da solução



Fonte: Autoria Própria (2021)

Na Tabela 5 estão apresentadas as variáveis ajustadas do modelo de pseudoprimeira ordem para a avaliação do processo de fotocátalise.

Tabela 5 – Parâmetros ajustados utilizando o modelo matemático de pseudoprimeira ordem para diferentes valores de pH

Parâmetros ajustados	C ₀ (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ²
pH 2	88 ± 7	0,012 ± 0,002	0,918
pH 3	88 ± 7	0,012 ± 0,002	0,912
pH 5	92,1 ± 5,5	0,011 ± 0,001	0,946
pH 7	97 ± 6	0,011 ± 0,001	0,95
pH 9	90 ± 5	0,012 ± 0,001	0,956
pH 11	83 ± 3	0,0095 ± 0,0008	0,972

Fonte: Autoria Própria (2021)

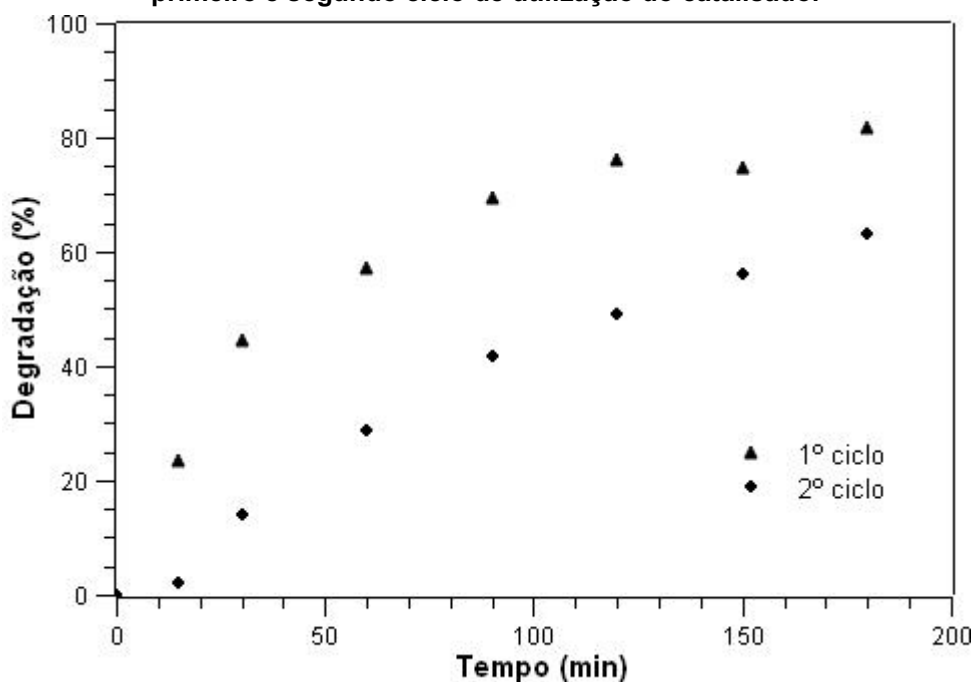
Como observa-se na Tabela 5, a constante de velocidade de reação para os valores de pH 2, 3 e 9 se mantiveram semelhantes (aproximadamente 0,012 min⁻¹), indicando um processo ligeiramente mais rápido que os demais pHs avaliados. Entretanto, para pH 7 (utilizado como padrão nos demais ensaios), o valor da constante cinética foi muito próximo (0,011 min⁻¹), porém, com outras vantagens já supracitadas. Os valores de R² foram maiores para valores de pH mais elevados, chegando ao valor de 0,972 para pH 11, mostrando um ajuste razoável do modelo proposto aos dados experimentais.

4.3 Avaliação da reutilização do catalisador

Para avaliação da possibilidade de utilização do catalisador por mais de um ciclo catalítico, utilizaram-se as condições operacionais indicadas nos ensaios supracitados, sendo empregado pH 7, concentração inicial de corante de 100 mg L⁻¹, dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹ e com tempo da etapa de adsorção de 15 min. Os resultados obtidos a partir da utilização do catalisador no primeiro e em um segundo ciclo de reação estão dispostos na Figura 10.

Como observado na Figura 10, no segundo ciclo de utilização do catalisador, houve queda de cerca de 18% da porcentagem de degradação, indicando uma perda de atividade catalítica. Além disso, a cinética de degradação se apresentou de forma mais lenta, com menor velocidade de degradação, sendo assim requerido maior tempo de reação para que se alcance o equilíbrio.

Figura 10 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) pelo processo de fotocatalise para o primeiro e segundo ciclo de utilização do catalisador



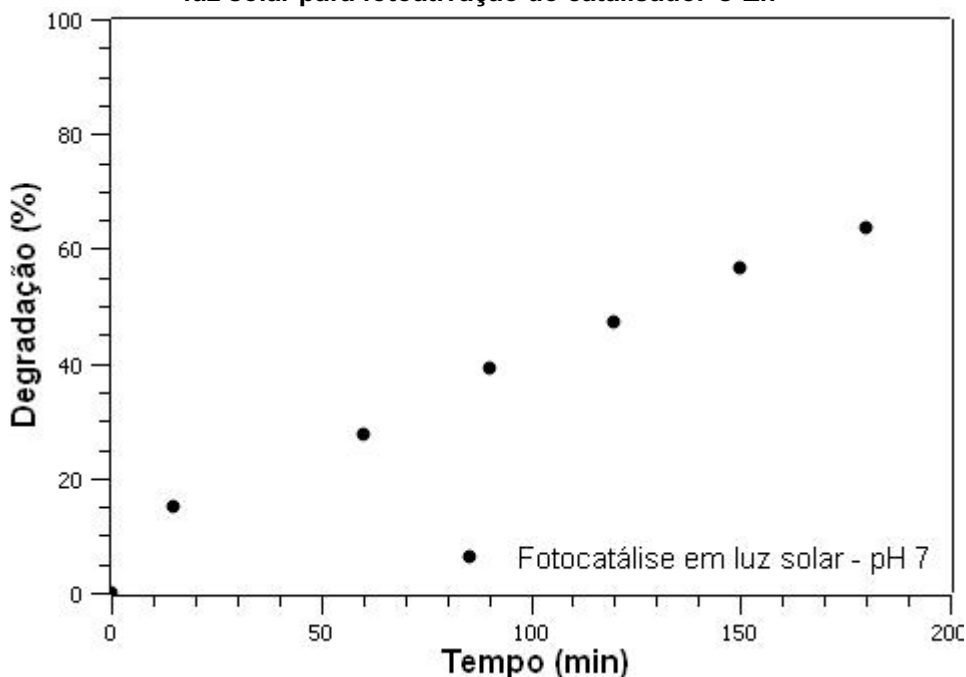
Fonte: Autoria Própria (2021)

Porém, neste segundo ciclo, foi apenas feita a reutilização do catalisador após separação e secagem na estufa ao término do primeiro ciclo. Não foi realizada a regeneração do catalisador, o que pode restaurar a sua eficiência inicial. Entretanto, de forma geral foi possível observar a possibilidade de utilização do catalisador por mais de um ciclo, sem perda significativa de atividade catalítica. Cabe lembrar que seria pertinente a realização de estudos complementares para investigação do número de ciclos que o catalisador poderia ser utilizado, obtendo-se uma porcentagem de degradação aceitável para o processo, bem como métodos de realização da regeneração do catalisador.

4.4 Ensaio de degradação fotocatalítica utilizando a luz solar

Com o objetivo de avaliar a degradação do corante vermelho reativo 4B utilizando a luz solar como fonte de fotoativação do catalisador C-Zn, foi realizado um ensaio de fotocatalise em batelada em condições operacionais fixas em pH inicial da solução igual a 7, dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} e tempo de adsorção de 15 min. A cinética de degradação obtida pode ser observada na Figura 11.

Figura 11 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) pelo processo de fotocatalise utilizando luz solar para fotoativação do catalisador C-Zn



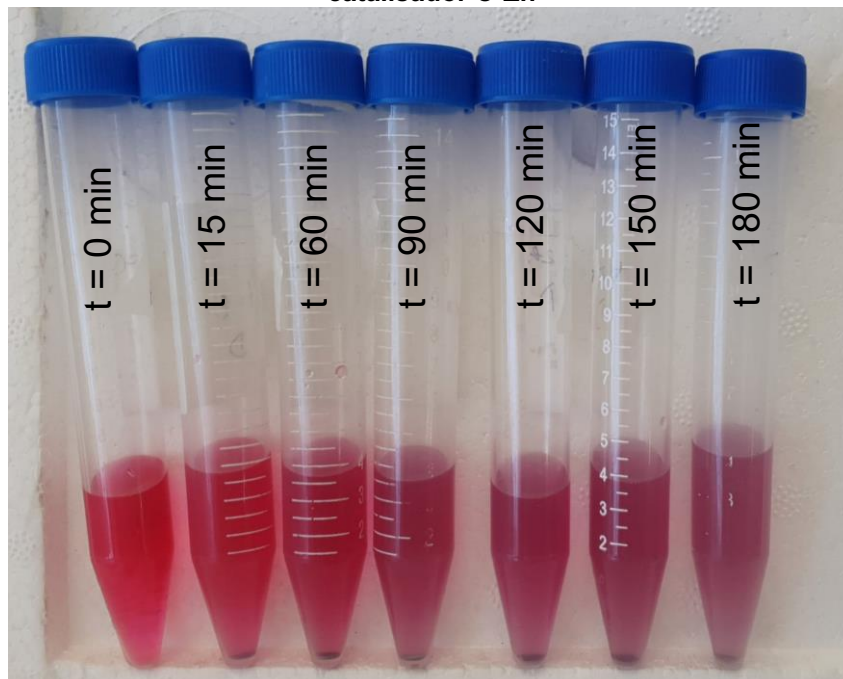
Fonte: Autoria Própria (2021)

A partir da Figura 11, observa-se que houve tratamento significativo, com taxa de degradação superior a 60% após 180 min de exposição a luz solar.

Conforme ilustrado na Figura 12, é possível observar a mudança na coloração da solução de corante vermelho reativo 4B ao longo do tempo reacional, evidenciando-se a sua degradação. Contudo, como a taxa de degradação foi de aproximadamente 60%, o corante ainda se manteve com coloração considerada acentuada.

Dessa forma, foi possível observar que mesmo a taxa de degradação sendo menor que a observada utilizando a luz UV, houve degradação do corante vermelho reativo 4B utilizando a luz solar como fonte de fotoativação do C-Zn. Entretanto, seria necessária a realização de estudos complementares identificando variáveis otimizadas para dosagem de catalisador e tempo para a etapa de adsorção para o processo de fotocatalise solar.

Figura 12 - Cinética de degradação do corante vermelho reativo 4B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de catalisador = 1 g L^{-1} , $\text{pH} = 7$, $t_{\text{ads}} = 15 \text{ min}$) utilizando luz solar para fotoativação do catalisador C-Zn



Fonte: Autoria Própria (2021)

5 CONCLUSÃO

Com este trabalho, foi possível verificar que a síntese do catalisador C-Zn a partir do ânodo de pilhas zinco-carbono esgotadas apresenta eficiência no emprego para degradação fotocatalítica de corante vermelho reativo 4B.

Por meio de ensaios de fotocatalise, foram avaliadas condições operacionais adequadas para a degradação do corante vermelho reativo 4B, sendo indicados parâmetros de pH inicial da solução 7, dosagem de catalisador de 1 g L⁻¹ e tempo da etapa de adsorção de 15 minutos. Além disso, de forma geral a cinética de degradação indicou cerca de 180 minutos da reação fotocatalítica para que o processo esteja em equilíbrio, com degradação do corante chegando a 80% aproximadamente.

A partir da análise de DRX foi possível observar a formação parcial do composto óxido de zinco no catalisador produzido, sendo observada uma estrutura muito similar ao composto hidróxido de nitrato de amônio e zinco hidratado (NH₄Zn₅(OH)₉(NO₃)₂·3H₂O). A análise MEV indicou que a estrutura do catalisador C-Zn é porosa e homogênea. Já com a análise FTIR foi possível identificar os grupos funcionais presentes no catalisador produzido, com indícios da presença de ligações Zn-O.

Em relação aos dados experimentais de cinética de degradação, o modelo cinético de pseudoprimeira ordem ajustou-se razoavelmente aos dados experimentais, com R² de até 0,972 para pH 11. Foi observada velocidade de reação similar para todos os valores de pH avaliados, chegando a aproximadamente 0,012 min⁻¹.

Com o ensaio cinético de degradação utilizando luz solar, foi possível observar que o catalisador C-Zn apresenta taxa de degradação significativa (superior a 60%). Contudo, para resultados mais satisfatórios são necessários estudos complementares identificando variáveis otimizadas para dosagem de catalisador e tempo para a etapa de adsorção quando empregado o processo fotocatalítico solar.

Além disso, a partir do teste de reutilização do catalisador C-Zn, foi possível notar que o catalisador perde apenas 18% da sua capacidade de degradação no segundo ciclo de utilização, ou seja, ainda é possível utilizar o catalisador para um novo ciclo, não apresentando perda significativa da sua eficiência.

Destaca-se ainda, a importância deste tipo de estudo para desenvolvimento de estratégias de destinação de resíduos perigosos, como é o caso das pilhas após o

fim de sua vida útil. Assim, possibilitou-se a avaliação de uma destinação adequada do resíduo sólido de pilhas com a produção de um catalisador que apresentou eficiência na degradação de resíduos líquidos de indústria têxtil, minimizando os riscos de impactos negativos ao ecossistema pelo descarte inadequado de ambos os resíduos.

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.
- AHMED, D. N. et al. Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020.
- ALI, T. et al. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, 2017.
- AMANKWAA, E. F.; ADOVOR TSIKUDO, K. A.; BOWMAN, J. 'Away' is a place: The impact of electronic waste recycling on blood lead levels in Ghana. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, n. June 2018, p. 1566–1574, 2017.
- AWASTHI, A. K. et al. Modelling the correlations of e-waste quantity with economic increase. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 46–53, 2018.
- BACHMANN PINTO, H.; MIGUEL DE SOUZA, B.; DEZOTTI, M. Treatment of a pesticide industry wastewater mixture in a moving bed biofilm reactor followed by conventional and membrane processes for water reuse. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 1061–1070, 2018.
- BAGHERI, M.; NAJAFABADI, N. R.; BORNA, E. Removal of reactive blue 203 dye photocatalytic using ZnO nanoparticles stabilized on functionalized MWCNTs. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 1, p. 799–804, 2020.
- CALIN, L. et al. A corona-electrostatic technology for zinc and brass recovery from the coarse fraction of the recycling process of spent alkaline and zinc–carbon batteries. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123477, 2021.
- CRUZ, J. C. et al. Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles for application in the removal of textile dye. **Journal of Environmental Management**, v. 242, n. October 2018, p. 220–228, 2019.
- DA SILVA, B. O. et al. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 812–818, 2011.
- DAS, D. et al. Nickel doped graphitic carbon nitride nanosheets and its application for dye degradation by chemical catalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 101, n. November 2017, p. 291–304, 2018.
- DHIR, A. et al. Extended valence theory perspective on consumers' e-waste recycling intentions in Japan. **Journal of Cleaner Production**, v. 312, n. April, p. 127443, 2021.
- 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.
- EL-MEKKAWI, D. M. et al. Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater

utilizing recycled polymeric disposals as TiO₂ supports. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 119430, 2020.

EPBA. The collection of waste portable batteries in Europe in view of the achievability of the collection targets set by Batteries Directive 2006/66/EC. n. August, p. 35, 2016.

FARZANA, R. et al. Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 478–488, 2018.

FORTI, V. et al. **The Global E-waste Monitor 2020**. [s.l.: s.n.].

GARG, C. P. Modeling the e-waste mitigation strategies using grey-theory and DEMATEL framework. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 124035, 2021.

HAJI, A.; PAYVANDY, P. Application of ANN and ANFIS in prediction of color strength of plasma-treated wool yarns dyed with a natural colorant. **Pigment and Resin Technology**, v. 49, n. 3, p. 171–180, 2020.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010.

HU, X. et al. A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, n. December 2020, 2021.

HUANG, Z. et al. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 266–276, 2017.

ISLAM, A. et al. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118815, 2020.

ISMAIL, H.; HANAFIAH, M. M. A review of sustainable e-waste generation and management: Present and future perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 264, n. February, p. 110495, 2020.

JURABLU, S.; FARAHMANDJOU, M.; FIROOZABADI, T. P. Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: Study of structural and optical properties. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 26, n. 3, p. 281–285, 2015.

KARTHIKEYAN, C. et al. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, p. 154281, 2020.

KATSUMATA, C. P. Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida. p. 1–118, 2014.

KHAN, S.; ANAS, M.; MALIK, A. Mutagenicity and genotoxicity evaluation of textile industry wastewater using bacterial and plant bioassays. **Toxicology Reports**, v. 6, n. October 2018, p. 193–201, 2019.

KHAVAR, A. H. C. et al. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of In₂S₃-TiO₂@rGO nanocomposite for degradation and detoxification of pesticide atrazine in

water. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, n. January, p. 300–311, 2018.

KÖKTÜRK, M. et al. Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of *Danio rerio*. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 242, n. November 2020, 2021.

LAU, G. E. et al. Eco-friendly photocatalysts for degradation of dyes. **Catalysts**, v. 10, n. 10, p. 1–16, 2020.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016.

LUCIONI, A. C.; VEGA-BAUDRIT, J. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 13, n. 2, p. 60–68, 2012.

MAEDA, C. H. et al. Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-bed column. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28500–28509, 2019.

MANTUANO, D. P.; CROCCE, D.; SCHWABE, W. K. Política nacional para pilhas e baterias. 2011.

MASANET, E.; HORVATH, A. Single-Use Alkaline Battery Case Study The Potential Impacts of Extended Producer Responsibility (EPR) in California on Global Greenhouse Gas (GHG) Emissions. n. May, p. 26, 2012.

MAYARA, L.; CRESPIÃO, P. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ- Unioeste PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS-PPGCA BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VERMELHO 4B UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS APÓS COLONIZAÇÃO FÚNGICA. 2017.

MINJU, N. et al. Double-Silicate Derived Hybrid Foams for High-Capacity Adsorption of Textile Dye Effluent: Statistical Optimization and Adsorption Studies. **Langmuir**, v. 35, n. 29, p. 9382–9395, 2019.

NATH, M. R. et al. ZnO nanoparticles preparation from spent zinc–carbon dry cell batteries: studies on structural, morphological and optical properties. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 3, p. 262–270, 2018.

OGURI, T. et al. Exposure assessment of heavy metals in an e-waste processing area in northern Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 1115–1123, 2018.

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. April 2020, p. 123929, 2021.

RAJ, S.; CHAND MALI, S.; TRIVEDI, R. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Enicostemma axillare* (Lam.) leaf extract. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 503, n. 4, p. 2814–2819, 2018.

RENE, E. R. et al. Electronic waste generation, recycling and resource recovery: Technological perspectives and trends. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, n.

February, p. 125664, 2021.

SADEGH, H. et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017.

SATHYAMOORTHY, S.; TEJANGKURA, W.; SAWANGPHRUK, M. Turning carbon-ZnMn₂O₄ powder in primary battery waste to be an effective active material for long cycling life supercapacitors: In situ gas analysis. **Waste Management**, v. 109, p. 202–211, 2020.

SOBRINHO, J. F. Á. S. Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno. p. 52, 2013.

TAN, C. H. et al. Examining Residents' Receptiveness towards E-waste Recycling in Penang, Malaysia. **Global Business & Management Research**, v. 9, n. 4, p. 374–390, 2017.

TRAN, LAN-HUONG; TANONG, KULCHAYA; JABIR, A.D.; MERCIER, GUY; BLAIS, J.-F. Hydrometallurgical Process and Economic Evaluation Alkaline Batteries. **Metals**, v. 10, n. 9, p. p.1175, 2020.

XAVIER, L. H.; OTTONI, M.; LEPAWSKY, J. Circular economy and e-waste management in the Americas: Brazilian and Canadian frameworks. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126570, 2021.

YANG, R. et al. Applied Clay Science Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. **Applied Clay Science**, v. 151, n. October 2017, p. 20–28, 2018.

YASHNI, G. et al. Green synthesis of zno nanoparticles by coriandrum sativum leaf extract: Structural and optical properties. **Desalination and Water Treatment**, v. 167, n. January, p. 245–257, 2019.

YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄-CuSO₄-NaCl solutions. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 30–38, 2013.

APÊNDICE A

Cálculo de diferença entre as médias da taxa de degradação da dosagem de catalisador (dosagem de catalisador = 1,0 e 1,5 g L⁻¹) e tempo de adsorção (t_{ads} = 5, 15 e 25 min)

Parâmetro avaliado	Média	Desvio Padrão
d = 1,0 g L ⁻¹	53,40	28,98
d = 1,5 g L ⁻¹	52,32	29,29
t _{ads} = 5 min	51,40	26,61
t _{ads} = 15 min	53,40	28,98
t _{ads} = 25 min	52,09	30,72

Fonte: Autoria Própria (2021)