

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

Síntese de ferritas dopadas com cobre à partir da reciclagem de baterias íon-Li (CuFe₂O₄-LiBs) e suas aplicações na descoloração do corante azul de metileno pelo processo foto Fenton heterogêneo e como pseudocapacitor eletroquímico

Synthesis of copper-doped ferrites from the recycling of Li-ion batteries (CuFe₂O₄-LiBs) and their applications in the discoloration of the methylene blue dye by the heterogeneous photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor.

Ana Kelly Simões Rocha

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2017**

Ana Kelly Simões Rocha

Síntese de ferritas dopadas com cobre à partir da reciclagem de baterias íon-Li (CuFe₂O₄-LiBs) e suas aplicações na descoloração do corante azul de metileno pelo processo foto Fenton heterogêneo e como pseudocapacitor eletroquímico.

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

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

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

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Maria de Fátima Fontes Lelis.

**Vitória
2017**

Síntese de ferritas dopadas com cobre à partir da reciclagem de baterias íon-Li (CuFe₂O₄-LiBs) e suas aplicações na descoloração do corante azul de metileno pelo processo foto Fenton heterogêneo e como pseudocapacitor eletroquímico

Ana Kelly Simões Rocha

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

Aprovado(a) em 14/03/2018 por:

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

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

Prof. Dr. Denise Rocco de Sena
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro externo

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

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2018

A Deus, autor da minha vida.
Aos meus pais.
A minha tia Marta Ângela.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por toda a sabedoria, pois sem ele nada disso seria possível.

Aos meus pais e a minha tia Marta por todo amor, dedicação, conselhos e por sempre acreditar em mim.

Ao meu noivo Gabriel pelas orações, paciência, dedicação e amor.

A minha grande amiga e irmã Larissa Sincorá pelas orações e pela torcida de sempre.

Aos meus professores e orientadores Marcos e Fátima pela amizade, companheirismo e por toda a ajuda durante a execução desse trabalho que foram fundamentais.

A professora Sandra pela amizade e pelas dicas que foram muito importantes na execução desse trabalho.

A Luma pela amizade, parceria e por toda a ajuda quando precisei, muito obrigada!

A toda a equipe e amigos do Labáguas.

Ao Vitor Pegoretti pela ajuda na parte eletroquímica do trabalho.

Ao Fernando Betim e o professor Eloi que se dispuseram a ajudar nas análises de ICP OES.

A todos os meus amigos que estiveram presente durante essa jornada aqui na UFES.

Ao Jairo (LUCCAR), ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e ao Laboratório de Instrumentação que se dispuseram a realizar as análises de caracterização dos materiais.

As professoras Geisamanda e Denise por aceitarem o convite a fazerem parte da minha banca.

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

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao NCQP e ao LabPetro.

*“Tudo quanto vier à mão para fazer, faze-o conforme as tuas forças, porque na sepultura,
para onde tu vais, não há obra, nem indústria, nem ciência, nem sabedoria alguma.”*

Eclesiastes 8:10

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação entre baterias diferentes referentes à densidade gravimétrica e volumétrica. Adaptado de Santana, 2016.	16
Figura 2. Composição de uma bateria íon-Li (LiBs) SANSUNG®	17
Figura 3. Esquema do carregamento e descarregamento de uma bateria íon-Li. Adaptado de GOODENOUGH E PARK (2013).	18
Figura 4. Representação da estrutura do espinélio ($MgAl_2O_4$) e a demonstração dos poliedros (DOWNS e HALL-WALLACE, 2003).	21
Figura 5. Representação da $CuFe_2O_4$ com estrutura cúbica (a) e tetragonal (b) considerando um espinélio inverso perfeito (Adaptado de DOWS e HALL-WALLACE, 2003).	22
Figura 6. Processo úmido de uma indústria têxtil e componentes liberados no efluente. Adaptado de ARCANJO (2017) e DOS SANTOS, CERVANTES e VAN LIER (2007).	24
Figura 7. Fluxograma das classes de tratamento de efluentes. Adaptado de FREIRE, 2000.	28
Figura 8. Esquema de reações que ocorrem por fotocatalise para produzir $\cdot OH$ para reagir com contaminantes, Adaptado de CASBEER et al., 2012.	34
Figura 9. Ilustração síntese de Fe_2O_3/Fe_3O_4 pelo método de co-precipitação (Adaptado de LELIS, 2003).	38
Figura 10. Bateria DELL após abertura (A); Composição da bateria íon-Li (DELL) (B); Processo de desacarregamento da bateria (C).	38
Figura 11. Difratograma de raio-X do coletor de corrente da bateria íon-Li.	39
Figura 12. Esquema da síntese da $CuFe_2O_4$ -LiBs e a aplicação na descoloração do corante azul de metileno 10 mgL^{-1} . (Adaptado de Moura et al., 2017).	41
Figura 13. TGA-DTGA do precursor da Fe_2O_3/Fe_3O_4 (A), $CuFe_2O_4$ -A (B) e da $CuFe_2O_4$ -LiB (c), até Temperatura de 1000°C e rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	44
Figura 14. Difratograma de raios X da Fe_2O_3/Fe_3O_4 (A), $CuFe_2O_4$ -A (B) e $CuFe_2O_4$ -LiBs (C) sintetizada à 450°C em atmosfera oxidante.	45
Figura 15. Espectros de EDX da Fe_2O_3/Fe_3O_4 (A); $CuFe_2O_4$ -A (B) e $CuFe_2O_4$ -LiBs (C).	46
Figura 16. Imagens de MEV obtidas das ferrtas Fe_2O_3/Fe_3O_4 (A), $CuFe_2O_4$ -A (B) e $CuFe_2O_4$ -LiBs (C).	47
Figura 17. Imagens de MEV obtidas das ferritas Fe_2O_3/Fe_3O_4 (A), $CuFe_2O_4$ -A (B) e $CuFe_2O_4$ -LiBs (C).	48
Figura 18. Espectro de absorção do AM (A); Eficiência de descoloração do AM em diferentes condições (B).	50

Figura 20. Cromatograma da amostra após o processo catalítico.....	54
Figura 22. Curva de calibração para DQO.....	56
Figura 23. Voltamograma cíclico dos ciclos 1, 500 e 1000 da amostra: $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (A); CuFe_2O_4 -A (B) e CuFe_2O_4 -LiBs (C) de ambas as amostras em $\text{KOH } 1,0 \text{ molL}^{-1}$., Taxa de varredura 10 mVs^{-1}	58

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das LiBs em relação à outros tipos de baterias.	18
Tabela 2. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (SOUZA et al., 2010).	30
Tabela 3. Energias de Band gap de algumas ferritas.	35
Tabela 4. Níveis estudados na descoloração do corante AM 10 mg.L ⁻¹	40
Tabela 5. Configuração dos experimentos aplicando um planejamento fatorial 2 ³ para otimizar as condições de descoloração do corante azul de metileno (10 mg.L ⁻¹).	491
Tabela 6. Concentração de Fe e Cu nas CuFe ₂ O ₄ -A e CuFe ₂ O ₄	48
Tabela 7. Concentração de Fe e Cu nas soluções do sistema I após 105 min	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LIBs – Baterias de íon lítio

DRX – Difractometria de Raios X

EDX – Espectroscopia Dispersiva de Raios X

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

AM – Azul de Metileno

CI – Cromatografia de íons

VC – Voltametria cíclica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

ABIT - Associação brasileira de indústria têxtil

EPA – Environmental Protection Agency

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

DQO – Demanda Química de Oxigênio

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivativa

HAF – Hidroxoacetato férrico

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

RESUMO

Neste estudo, foi utilizado um método de co-precipitação para a síntese de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ a partir de reagentes comerciais e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ a partir de cobre reciclado do coletor de corrente de uma bateria de íon lítio (LiBs). A difração de raios X identificou a estrutura tetragonal de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$. A microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de transmissão revelaram os aglomerados de partículas esféricas e nanométricas. As propriedades fotocatalíticas foram analisadas monitorando a descoloração do azul de metileno (AM) em um processo foto Fenton heterogêneo na presença de radiação solar. As condições ideais para a descoloração de AM, determinadas usando um planejamento experimental, foram 10 mg de CuFe_2O_4 , pH 7 e $0,3 \text{ molL}^{-1}$ de H_2O_2 . A eficiência da descoloração foi de 96,1% em 45 minutos de reação. A análise da solução de AM após a descoloração detectou uma redução de 32,3% na Demanda Química de Oxigênio (DQO) após 105 minutos de reação. A cromatografia de íons detectou ácidos fórmicos e acéticos como produtos de degradação de AM e a espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplada (ICP OES) demonstrou que a presença de íons de ferro e cobre na solução tratada (sistema I) estão em concentrações aceitáveis pela Resolução CONAMA nº397 de 2008. A ferrita $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ mostrou ser um catalisador eficiente para a descoloração/degradação de AM por reações de foto Fenton heterogêneo. A voltametria cíclica foi utilizada para a caracterização eletroquímica de eletrodos compostos por $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$. Os eletrodos $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ possuem grande reversibilidade, eficiência de carga e uma capacitância específica de $2,4 \text{ Fg}^{-1}$ ($10,0 \text{ mVs}^{-1}$), que são características favoráveis para pseudocapacitores. Este estudo investigou a multifuncionalidade de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ como fotocatalisador para a descoloração e degradação de corante AM sob radiação solar e como pseudocapacitor. Portanto, este estudo é de interesse científico, econômico, ambiental e social.

Palavras-chave: baterias de íon lítio; foto Fenton heterogêneo; Azul de metileno; Descoloração; Reciclagem; Pseudocapacitores; ferrita dopada com cobre;

ABSTRACT

In this study, a co-precipitation method was used for the synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ from commercial reagents and $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ from recycled copper from the current collector of a lithium-ion battery (LiBs). X-ray diffraction identified the tetragonal structure of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy showed agglomerates of spherical nanometric particles. The photocatalytic properties were analyzed by monitoring methylene blue (MB) discoloration in a heterogeneous photo-Fenton process in the presence of solar radiation. The ideal conditions for MB discoloration, determined using a factorial design, were 10 mg CuFe_2O_4 , pH 7 and 0.3 mol L^{-1} and H_2O_2 . The efficiency of the discoloration was 96.1% in 45 minutes of reaction. Analysis of the MB solution after discoloration showed a reduction of 32.3% in chemical oxygen demand (COD) after 105 minutes of reaction. Ion chromatography detected formic and acetic acids as MB degradation products and the inductively coupled plasma optical emission spectrometry showed the presence of iron and copper ions in the treated solution (system I) at concentrations acceptable under the legislation. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ has been shown to be an efficient catalyst for discoloration/degradation of MB by heterogeneous photo-Fenton reactions. Cyclic voltammetry was used for the electrochemical characterization of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ electrodes. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ electrodes showed high reversibility, charge efficiency and a specific capacitance of 2.4 F.g^{-1} (10.0 mV.s^{-1}), which are favorable characteristics for pseudocapacitors. This study investigated the multifunctionality of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ as a photocatalyst for the discoloration and degradation of MB dye under solar radiation and as a pseudocapacitor. Therefore, this study is of scientific, economic, environmental and social interest.

Keywords: *lithium-ion batteries; photo Fenton heterogeneous; Methylene blue; Discoloration; Recycling; Pseudocapacitors; ferrite doped with copper;*

Sumário

1. Revisão Bibliográfica	16
1.1. Funcionamento das baterias de íon-Li (LiBs).....	16
1.2. Legislação referente ao descarte de pilhas e baterias	19
1.3. Reciclagem de baterias de íon-Li.....	19
1.4. Estrutura e composição das ferritas	21
1.4.1. Ferrita dopada com cobre (CuFe_2O_4).....	22
1.5. Indústrias têxteis e seu processo produtivo	23
1.5.1. Corantes têxteis.....	25
1.5.2. Efluente têxtil.....	26
1.5.3. Legislação referente ao descarte de efluente líquido	27
1.6. Tratamento dos efluentes proveniente de processos industriais	28
1.6.1. Processos Oxidativos Avançados (POA's)	29
1.7. Sistema Fenton	30
1.7.1. Sistema foto Fenton	31
1.7.2. Sistema Fenton heterogêneo	32
1.8. Fotocatálise heterogênea	33
1.8.1. Fotocatalisadores	35
2. Objetivos.....	36
2.1. Objetivo geral	36
2.2. Objetivos específicos	36
3. Parte Experimental	36
3.1. Síntese da ferrita não dopada ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$)	36
3.2. Síntese da ferrita dopada com cobre por Cu do coletor de corrente de LiBs (CuFe_2O_4 -LiBs) e ferrita dopada com cobre a parti de Cu comercial (CuFe_2O_4 -A)	38
3.3. Planejamento experimental para otimizar as condições para a descoloração de AM por processo foto Fenton solar heterogêneo	40
3.4. Estudo cinético da descoloração de AM usando CuFe_2O_4 -LiB como catalisador no processo foto Fenton solar	40
3.5. Caracterização da solução AM por DQO, Cl e ICP OES.....	41
3.6. Caracterização eletroquímica	42
3.7. Caracterização dos materiais por TG/DTG, DRX, MEV, EDX, MET e ICP OES	42
4. Resultados e Discussões	43
4.1. Caracterização por TG/DTG dos materiais precursores da ferrita	43

4.2. Caracterização por DRX, EDX, MEV e MET das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$, e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ após calcinação e ICP OES das $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$	45
4.3. Propriedades fotocatalíticas das $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$	49
4.3.1. Otimização das condições para a descoloração de AM por processo foto Fenton solar heterogêneo.....	49
4.3.2. Estudo cinético da descoloração do AM por um processo foto Fenton heterogêneo sob radiação solar.....	50
4.3.3. Análise da solução do sistema I após o processo foto Fenton heterogêneo por Cl, DQO e ICP OES	53
4.4. Propriedades pseudocapacitivas das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$	57
5. Conclusões	60
6. Referencias Bibliográficas	61

INTRODUÇÃO

As baterias de íon-Li (LiBs) utilizadas no armazenamento de energia são compostas por elementos tóxicos ao meio ambiente, sendo assim, para não haver o descarte inadequado desse material é importante o desenvolvimento de tecnologias responsáveis para reciclagem do mesmo.

Através da recuperação dos metais presente nas baterias de íon-Li pode-se ter a síntese de novos materiais, por exemplo, as ferritas. As ferritas caracterizam-se por apresentar propriedades magnéticas e possuir uma estrutura baseada no mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esses materiais sintetizados a partir da reciclagem de uma LiBs podem ser aplicados na descoloração e degradação de corantes presentes em efluentes têxteis.

As indústrias têxteis caracterizam-se por gerar uma grande quantidade de efluentes contaminados com corantes e com uma alta carga de matéria orgânica. Por isso, é importante o tratamento dos efluentes antes do descarte a corpos d'água. O tratamento de efluente comumente utilizado é o biológico, que não é eficaz quando se trata da remoção de corantes, pois são moléculas recalcitrantes. Portanto, um tratamento que tem se mostrado eficiente são os Processos Oxidativos Avançados (POA's) que é um tipo de tratamento químico.

Os processos oxidativos avançados caracterizam-se pela geração de radicais hidroxilas (HO^*) que irão reagir com a matéria orgânica possibilitando a sua degradação. Dentre os POA's, têm-se os sistemas Fenton e foto Fenton homogêneo e heterogêneo que são reações promissoras para degradação de corante orgânico e tratamento de efluentes têxteis.

No sistema foto Fenton heterogêneo as ferritas dopadas com cobre sintetizadas a partir de um material reciclado de uma LiBs podem ser utilizadas como fotocatalisadores e como pseudocapacitores eletroquímicos. Nos pseudocapacitores eletroquímicos, os óxidos de metais de transição utilizados são condutores e ocorre a intercalação de um cátion (normalmente prótons) quando um potencial negativo é aplicado, de uma forma que haja redução do centro metálico do óxido. Os óxidos utilizados sofrem uma série de processos redox.

Portanto, o presente trabalho visa resolver duas problemáticas ambientais que está associada ao descarte inadequado de um material ao meio ambiente e o tratamento de efluentes têxteis e ao mesmo tempo, o trabalho visa utilizar o material proveniente da reciclagem de baterias de íon-Li (CuFe_2O_4 -LiBs) como pseudocapacitor eletroquímico.

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Funcionamento das baterias de íon-Li (LiBs)

As baterias de íon-Li (LiBs) tem sido amplamente utilizadas no armazenamento de energia desde a década de 1990 e são baterias secundárias normalmente utilizadas em telefones celulares, computadores, câmeras digitais entre outros dispositivos eletrônicos (GUO et al., 2017; MOURA et al., 2017). Essas baterias constituem fontes de energias recarregáveis portáteis para dispositivos eletrônicos e caracterizam-se por sua densidade de energia elevada, não apresenta efeito de memória, possuem peso leve e pequenos tamanhos. As LiBs são alternativas viáveis em relação as baterias Ni-Cd e Ni-MH (LI et al., 2014; YANG et al., 2016). A Figura 1 ilustra a crescente utilização das baterias de íon-Li comparadas a outras baterias recarregáveis referentes à sua alta densidade de energia.

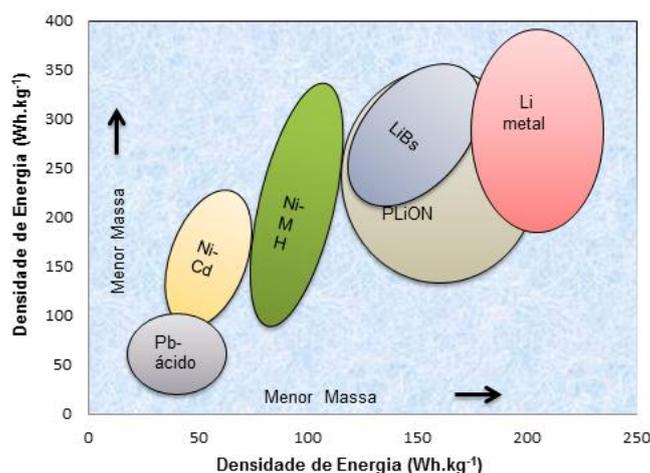


Figura 1. Comparação entre baterias diferentes referentes à densidade gravimétrica e volumétrica. Adaptado de Santana, 2016.

A composição das LiBs envolve um cátodo, um ânodo, um eletrólito e um separador. O ânodo é caracterizado por uma placa de cobre que funciona como coletor de corrente que é recoberta com uma mistura de grafite e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (ZANGH et al., 2014). O grafite é usado no anodo e forma o composto LiC_x ($0 < x < 6$) no processo de carga (BARBIERI et al., 2014).

O cátodo é constituído por uma placa de alumínio revestida com um material ativo, um ligante PVDF e um condutor elétrico. O material catódico ativo normalmente utilizado para a maioria das LiBs no mercado é o óxido litiado de cobalto ($LiCoO_2$) (ZANGH et al., 2014), conhecido como óxido de intercalação. Esse material é comprimido sobre uma folha de alumínio que funciona como coletor de corrente. Outros óxidos de intercalação podem ser utilizados como $LiMnO_2$ e $LiNiO_2$ (BARBIERI et al., 2014; SANTANA et al., 2016). O eletrólito das LiBs é composto de hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$). Na Figura 2 mostram-se os componentes principais das baterias de íon-Li.

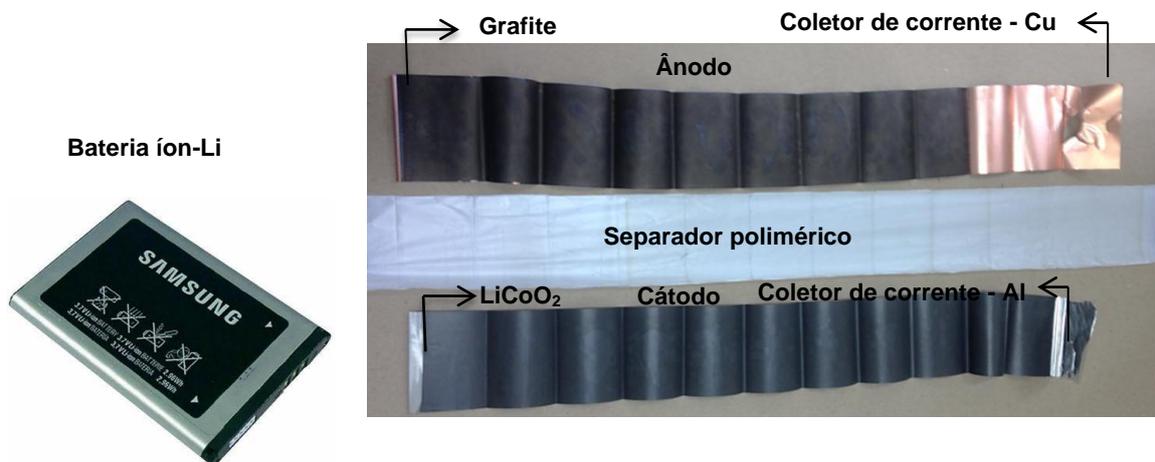
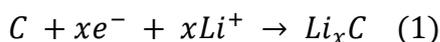


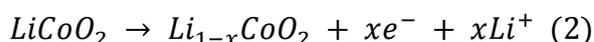
Figura 2. Composição de uma bateria íon-Li (LiBs) SANSUNG®.

Nas baterias de íon-Li ocorrem reações que estão representadas nas equações 1 e 2:

Processo de carregamento (ânodo):



Processo de carregamento (cátodo):



Depois de ocorrer às etapas de carga das baterias, as mesmas estão prontas para o funcionamento. O processo de descarga é espontâneo no qual os íons e elétrons Li^+ deslocam-se do ânodo para o cátodo, e o Li^+ intercala na estrutura do óxido de cobalto (CELANTE, 2009). A Figura 3 representa o processo de carregamento e descarregamento das baterias de íon-Li.

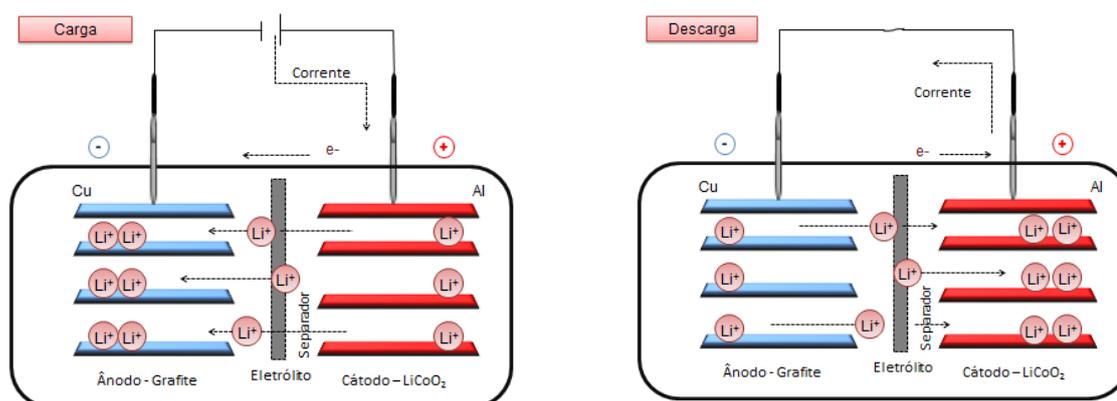


Figura 3. Esquema do carregamento e descarregamento de uma bateria íon-Li. Adaptado de GOODENOUGH E PARK (2013).

As vantagens e desvantagens das baterias de íon-Li em relação a outros tipos de baterias estão colocadas na Tabela 1 (LINDEN; REDDY, 2001).

Tabela 1. Vantagens e desvantagens das LiBs em relação à outros tipos de baterias.

Vantagens	Desvantagens
<p>Longo ciclo de vida</p> <p>Ampla faixa de temperatura de operação</p> <p>Célula selada; não requer manutenção.</p> <p>Alta estabilidade em armazenar energia</p> <p>Baixa capacidade de carga</p> <p>Rápida capacidade de carga</p> <p>Alta eficiência energética e coulumbiana</p> <p>Alta densidade de energia e energia específica</p> <p>Não possui efeito de memória</p>	<p>Custo inicial moderado</p> <p>Sofre degradação em temperaturas elevadas</p> <p>Necessidade de um circuito de proteção</p> <p>Perda de capacidade ou fuga térmica quando sobrecarregada</p> <p>Descarrega quando quebrada</p> <p>Ao ser construída em modelo cilíndrico oferecem menos densidade de energia que baterias de NiMH e NiCd</p>

1.2. Legislação referente ao descarte de pilhas e baterias

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), considerando os impactos incorretos que as pilhas e as baterias causam ao meio ambiente e à saúde humana, estabeleceu, pela Resolução nº 257/99, regras para o gerenciamento ambiental correto dos resíduos gerados após o consumo desses produtos. A resolução CONAMA nº 401/2008, estabelece entre outros aspectos, os limites máximos de elementos químicos para as baterias comercializadas no território nacional, determinando os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, sugerindo que todos os pontos de venda de baterias do país ofereçam aos consumidores postos de coleta para receber os produtos descartados, conhecido como processo de logística reversa.

A regulamentação específica para tratamento de resíduo de pilhas e baterias é definida pela Lei 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A PNRS estabelece os princípios, objetivos e instrumentos, e as diretrizes relativas à gestão integrada ao gerenciamento de resíduos sólidos perigosos. Estabelece ainda a responsabilidade dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

O descarte de pilhas e baterias gera uma grande quantidade de resíduos tóxicos ao meio ambiente, sendo assim, devido às novas legislações ambientais que regulamenta o descarte de baterias, estão sendo amplamente estudados processos de reciclagem desses materiais (ESPINOSA; MOURA; TENÓRIO, 2004).

1.3. Reciclagem de baterias de íon-Li

Com o objetivo de preservar o meio ambiente e conservar os recursos através da recuperação dos principais componentes das baterias de íon-Li gastas como: o cobalto, níquel e cobre, por exemplo, é importante o desenvolvimento de tecnologias necessárias para recuperar e reciclar as LiBs (ORDOÑEZ et al., 2016). Segundo Dewulf e colaboradores (2010), o processo de reciclagem de baterias resulta em uma economia de recursos de 51,3%, relacionada à redução da demanda de recursos fósseis (45,3%) e da demanda de energia nuclear.

As baterias de íon-Li representam uma ameaça ao meio ambiente quando descartadas de forma inadequada, uma vez que contem elevada percentagem de metais pesados em sua composição (GUOXI et al., 2016). Ordoñez e colaboradores (2016) destacaram que das 4000 toneladas de baterias de íon-Li usadas e coletadas em 2005, foram gerados 1100 toneladas de metais pesados e mais 200 toneladas de eletrólitos tóxicos.

O consumo de baterias cresceu devido ao aumento da demanda da indústria de eletrônicos portáteis (KIM et al., 2016). Essas baterias gastas quando descartadas no meio ambiente como resíduos provocam impactos negativos, uma vez que os metais que as constituem podem adentrar em ecossistemas, concentrando-se em sedimentos ou sendo bioacumulados em seres vivos dependendo da composição da bateria (MOREIRA et al., 2017).

Em 2015 a produção mundial de LiBs atingiu 100,75 GWh, com um crescimento anual de 39,45% (ZHENG et al., 2017). O crescimento na utilização dessas baterias resultou em um número elevado de LiBs exauridas devido à vida útil das mesmas (menos de 3 anos para dispositivos portáteis e cerca de 10 anos para veículos) (WANG et al., 2014). As LiBs exauridas quando descartadas podem resultar em perda de recursos minerais, tais como: níquel, cobalto, cobre e lítio. Também ocasionará problemas ambientais sérios em consequência dos seus componentes perigosos como os metais pesados e os eletrólitos (ORDOÑEZ et al., 2016).

Os processos de reciclagem e regeneração das LiBs compreendem processos físicos e químicos. Os processos físicos são a separação mecânica e o tratamento termal. Os processos químicos incluem a lixiviação ácida, extração de solvente, precipitação química e processos eletroquímicos (SANTANA, 2016). Em Pegoretti e colaboradores (2017) é proposto o uso de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio para a lixiviação e reciclagem do cobalto no material do cátodo de uma LiBs. Lee e Rhee (2002) para preparar LiCoO_2 à partir de LiBs exauridas aplicaram um processo de reciclagem envolvendo tratamento mecânico e hidrometalúrgico, seguido por calcinação do material precursor composto pelo citrato amorfo dos metais.

Dorella e Mansur (2007) constataram que os metais valiosos como o alumínio, cobalto, chumbo e lítio eram os principais componentes a serem separados das

LiBs. A recuperação e a reciclagem dos componentes principais das células exauridas são benéficas para a proteção ambiental e para o fornecimento de matérias-primas (KANAMORI et al., 2009; ZHOU et al., 2010). Por essa razão, tem sido dada muita atenção no desenvolvimento de tecnologia necessária para recuperar e reciclar LiBs com a finalidade de proteger o meio ambiente e preservar os recursos minerais. As baterias LiBs exauridas podem ser utilizadas para síntese de novos materiais como as ferritas que possuem diversas aplicações (BAI et al., 2009; BALDRIAN et al., 2006; LI et al., 2008; SHIFU et al., 2009; VALENZUELA et al., 2002; XU et al., 2009; ZHANG et al., 2010; ZHAO et al., 2010).

1.4. Estrutura e composição das ferritas

As ferritas são uma classe de compostos utilizados em diversas aplicações (GUIN et al., 2005; LI et al., 2009). Possuem uma fórmula geral $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ onde M é um íon de metais de transição divalente ou um íon de metal alcalino-terroso. As ferritas são divididas em quatro subgrupos relacionados ao tipo da estrutura cristalina, são estes: espinélio, granadas (gamets), magnetoplumbita e perovskita (LELIS et al., 2004).

A estrutura do tipo espinélio avaliadas no presente trabalho possui a fórmula geral AB_2O_4 que é baseada no mineral espinélio cuja estrutura é $MgAl_2O_4$ (Figura 4).

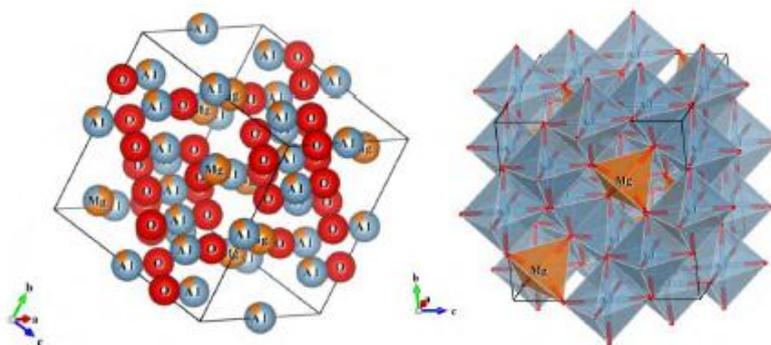


Figura 4. Representação da estrutura do espinélio ($MgAl_2O_4$) e a demonstração dos poliedros (DOWNS e HALL-WALLACE, 2003).

As ferritas caracterizam-se por serem compostos iônicos com propriedades magnéticas devido à presença de íons magnéticos presentes na sua estrutura cristalina (SANTOS, 2011). As ferritas do tipo espinélio, apresentam apenas um

cátion diferente do íon de ferro e é de bastante interesse tecnológico devido as suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas (ASSIS, 2013). A adição de dopantes nas ferritas altera as suas propriedades físicas, sendo o tipo e a quantidade do material adicionado de grande importância para diversas aplicações (ANTONIO, 2006).

1.4.1. Ferrita dopada com cobre (CuFe_2O_4)

As ferritas dopadas com cobre possuem uma característica não muito comum nas demais, pois elas podem obter estruturas tanto tetragonais quanto cúbica (DOWNS e HALL-WALLACE, 2003). De acordo com a literatura, a CuFe_2O_4 apresenta destaque em: aplicações catalíticas (RASHAD et al, 2012), na reação de desprendimento de hidrogênio (FAUNGNAWAKIJ et al, 2009) sensores (SINGH et al.; 2012) e hidrogenólise de glicerol (LUADTHONG et al, 2016). A estrutura da CuFe_2O_4 é espinélica inversa à temperatura ambiente, na qual oito cátions Cu^{2+} e oito Fe^{2+} ocupam locais octaédricos e os outros oito Fe^{3+} estão localizados nos locais tetraédricos (ZAKIYAH et al, 2015).

A Figura 5 ilustra as duas possíveis estruturas da CuFe_2O_4 onde íons de ferro ocupam os sítios tetraédricos e os íons cobre os sítios octaédricos. A metade dos íons ferro no sítio octaédrico está ocultada para visualizar melhor. Os elementos estão arranjados de acordo com o sítio ocupado $\{(\text{Fe}^{3+})[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4\}$ (DOWNS e HALL-WALLACE, 2003).

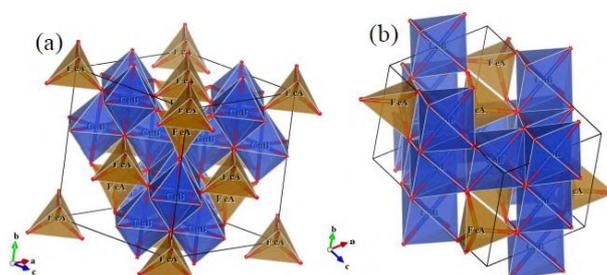


Figura 5. Representação da CuFe_2O_4 com estrutura cúbica (a) e tetragonal (b) considerando um espinélio inverso perfeito (Adaptado de DOWNS e HALL-WALLACE, 2003).

Em Ananda e colaboradores (2017) as ferritas foram sintetizadas através do método de combustão citrato-nitrato. Rashad (2012) sintetizou a ferrita dopada com cobre a partir de fontes secundárias, como por exemplo, resíduos das placas de circuitos empregados em indústrias eletrônicas. As placas de circuito impresso foram tratadas

com ácido sulfúrico para recuperar o cobre. Em Rajput e colaboradores (2015), as ferritas CuFe_2O_4 foram sintetizadas utilizando técnica de coprecipitação sonoquímica em meio básico. Ribeiro (2015) sintetizou ferritas dopadas com cobre e ferrita dopada com cobre e -chumbo a partir dos reagentes comerciais Fe_2O_3 , PbO e CuO . Luadthong e colaboradores (2016) sintetizaram as ferritas dopadas com cobre pelo método de combustão sol-gel utilizando uma via precursora de citrato-nitrato.

As CuFe_2O_4 podem ser utilizadas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneo no tratamento de efluentes têxteis, por exemplo, sendo possível reaproveitá-las em outros ciclos catalíticos. Esse material pode ser removido da solução através de um ímã ou por filtração (FENG et al, 2016; RASHAD et al, 2012).

1.5. Indústrias têxteis e seu processo produtivo

As indústrias têxteis são de grande importância no mercado mundial para a produção de fios, tecidos, malhas e produtos confeccionados como roupas e outros tecidos (ARCANJO, 2017). De acordo com a literatura, em 2015 a produção mundial de fios e tecidos foi de 90,6 milhões de toneladas (CIRFS, 2016). Segundo dados da ABIT (Associação brasileira de indústria têxtil) (2015) a produção média têxtil no Brasil em 2016 foi de 1,7 milhão de toneladas, contra 1,8 milhão de toneladas em 2015. A indústria têxtil é a maior empregadora da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntas). O processo produtivo nas indústrias têxteis envolve uma série de etapas, sendo estas a produção dos fios, a tecelagem, o processo úmido e o acabamento (FIEMG, 2014). No processo úmido incluem-se as etapas da preparação do tecido, estampagem e acabamento. Logo é nessa fase que se gera um maior volume de efluentes (ARCANJO, 2017). A Figura 6 ilustra um esquema contendo algumas etapas do processo produtivo de uma indústria têxtil e os componentes que podem ser liberados junto ao efluente.

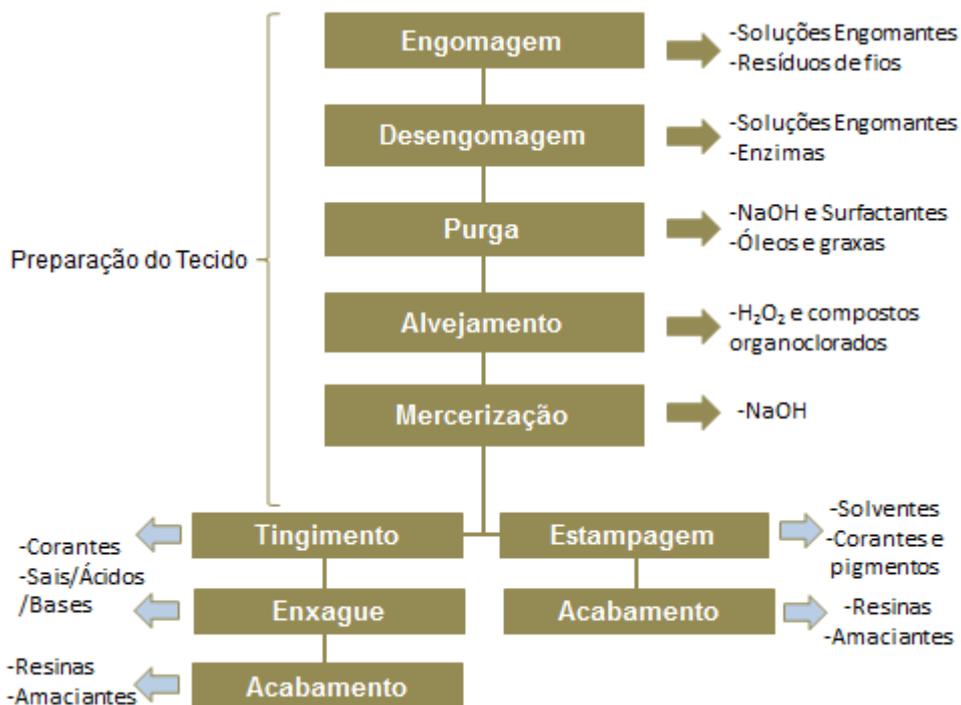


Figura 6. Processo úmido de uma indústria têxtil e componentes liberados no efluente. Adaptado de ARCANJO (2017) e DOS SANTOS, CERVANTES e VAN LIER (2007).

A preparação dos tecidos ou fios antes do tingimento e da estampagem abrange as etapas de desengomagem, purga, alvejamento e mercerização. O processo de desengomagem depende diretamente da goma que foi aplicada aos fios, porém esse procedimento consiste em remover produtos da engomagem aplicados antes da etapa de tecelagem que podem provocar mudança de cor nos tecidos e se caracterizam pela adição de água quente no caso de produtos de engomagem solúveis, ou com a aplicação de enzimas, utilizadas para quebrar produtos de engomagem insolúveis e torná-los solúveis. A etapa de purga também conhecido como etapa de cozinhamento, visa eliminar gordura, ceras, resinas e demais impurezas naturais do algodão ou fibras naturais pela lavagem com soluções alcalinas como o hidróxido de sódio. O principal objetivo da purga é oferecer ao substrato hidrofiliidade suficiente para que o mesmo possa ser processado no beneficiamento (USEPA, 1997).

Na etapa de alvejamento ocorre o branqueamento das fibras e tecidos onde são aplicados produtos químicos alvejantes como peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou clorito de sódio que reagem com a fibra. A mercerização é a última etapa de preparação antes do tingimento ou da estampagem e consiste em um tratamento

químico que objetiva aperfeiçoar a ação dos corantes nas fibras do tecido para produzir as cores mais intensas e brilhantes (USEPA, 1997).

No tingimento e estampagem o tecido pode ser somente tingido, somente estampado ou pode passar pelos dois processos. Essas técnicas proporcionam cor aos substratos mediante corantes e pigmentos por uma seleção de acordo com exigência ou finalidade em questão (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007 e USEPA, 1997).

1.5.1. Corantes têxteis

Durante o processamento industrial nas fábricas de tecidos a etapa de tingimento é um fator muito importante no sucesso dos produtos. Nessa etapa, utilizam-se os corantes que são uma classe de compostos orgânicos sintéticos ou naturais (ŠULÁKOVÁ et al., 2007). Algumas exigências são feitas pelo consumidor em relação ao corante, são estes: elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração inicialmente e após o uso prolongado. Eles podem ser classificados de acordo com sua constituição química e por sua aplicação na fibra têxtil (MARTINS, 2011).

Os corantes sintéticos causam problemas ambientais, pois são compostos químicos estranhos ao sistema biológico (xenobióticos). Eles são produzidos através de reações químicas dando origem a compostos aromáticos, com grupos cromóforos (aceptores de elétrons) e auxocromos (doadores de elétrons) (CARMEM; DANIELA, 2012). O grupo cromóforo nesses corantes é responsável pela cor e os auxocromos pela intensidade da cor. Logo, de acordo com sua constituição química os grupos cromóforos mais importantes são os grupos azo (N=N), carbonila (-C=O), metino (-CH-), nitro (-NO₂) e antraquinona (ARCANJO, 2017).

Os corantes azos são a maior classe com uma grande quantidade de cores e representam até 70% dos corantes têxteis totais utilizados. Estes corantes pertencem à classe de compostos aromáticos e heterocíclicos que possuem propriedades carcinogênicas (SEM et al., 2016).

A forma de fixação da molécula do corante à fibra têxtil é feita normalmente em solução aquosa e envolve quatro tipos de interação, sendo estas: interações iônicas,

interações de Van der Waals, interações de hidrogênio e ligações covalentes (GUARATINI e ZANONI 2000). De acordo com a forma de aplicação, a *Colour Index* classifica os corantes como ácidos, reativos, básicos, à tina, dispersos ou plastossolúveis, diretos, catiônicos e sulfurosos.

1.5.2. Efluente têxtil

A indústria têxtil consome uma quantidade elevada de água e produtos químicos, logo é uma fonte intensa de poluição da água. Os principais produtos químicos utilizados, mencionado anteriormente, são os diferentes tipos de corantes juntamente com ácidos orgânicos, agentes fixantes, entre outros (SOARES et al., 2017). Isso leva a geração de efluentes caracterizada por possuir uma coloração intensa, alta carga orgânica, pH alcalino na maioria das situações, alta Demanda Química de Oxigênio (DQO), surfactantes e presença de compostos organoclorados (RODRIGUES et al., 2009). Os efluentes têxteis têm uma ação mutagênica devido aos corantes que são pouco biodegradável em razão da sua alta massa molecular e estrutura molecular complexa (DE SOUZA et al., 2016).

De acordo com a literatura, estima-se que cerca de 15-20% dos corantes e pigmentos sejam eliminados nos efluentes proveniente das ações de tingimento, logo a liberação desses efluentes contaminados em corpos d'água causa sérias preocupações a saúde pública e ao meio ambiente (ZHU et al., 2011). A presença de corantes no meio ambiente ameaça à vida aquática, pois pode diminuir a penetração da luz no corpo d'água, resultando na redução da fotossíntese e do estoque de oxigênio (BABAEI et al., 2017). Portanto, as indústrias têxteis enfrentam um grande desafio no que diz respeito à remoção dos corantes de seus efluentes para um nível aceitável antes de descarregá-lo em ambiente natural (JAFARI et al., 2016).

Os processos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes industriais é o biológico como: lagoas aeradas, filtros biológicos e lodo ativado (GHALY et al., 2014). Esses sistemas não são eficientes na remoção dos corantes, pois são moléculas biodegradáveis, dessa forma, o efluente secundário ainda continua altamente colorido (GAO et al., 2007). Por isso, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para promover a remoção desses corantes dos efluentes antes de descartá-los ao meio ambiente (GILPAVAS et al., 2017).

1.5.3. Legislação referente ao descarte de efluente líquido

A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 estabelece sobre a classificação dos corpos de água e orientações ambientais para seu envolvimento, bem como dispõe as condições e padrões de lançamento de efluentes dando outras providências. A Resolução CONAMA nº 430 de 2011 complementa e altera a Resolução CONAMA 357/2005 e dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Conforme Art. 16 os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente em corpos receptores desde que obedeçam as condições e padrões previstos no artigo.

As condições de lançamento de efluentes dispostas na Resolução 430/2011 são: pH entre 5 a 9; temperatura inferior a 40 °C; ausência de materiais sedimentáveis; regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente; óleos e graxos: óleos minerais até 20 mgL⁻¹, óleos vegetais e gorduras animais até 50 mgL⁻¹; ausência de materiais flutuantes e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) com remoção mínima de 60%.

A legislação federal proíbe a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais nos corpos d'água de classe 2 que são as águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho), à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e à criação natural e/ou intensiva (agricultura) de espécies destinadas à alimentação humana. Além disso, os efluentes lançados em água de classe 2 não devem causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo d'água receptor, conforme os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (ARCANJO, 2017).

1.6. Tratamento dos efluentes proveniente de processos industriais

Os efluentes industriais de acordo com a NBR 9800 compreendem aos efluentes provenientes de processos industriais, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Os sistemas de tratamento das águas residuais englobam um ou mais processos diferentes que são classificados de acordo com o material a ser removido. Dessa forma, os sistemas de tratamento de efluentes são classificados como: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário/avançado (BRAGA, 2005; DOS SANTOS, 2007; DEZOTTI, 2008).

Dentre os sistemas de tratamento de águas residuais (efluentes) tem-se uma variedade de operações e processos aplicados para remover substâncias indesejáveis colocando-a dentro dos padrões da legislação para descarte ao meio ambiente. De acordo com EPA (2004b) e Martins 2011, os processos de tratamento estão divididos em: processos físicos, químicos e biológicos. A Figura 7 ilustra o fluxograma das classes de tratamento de efluentes.

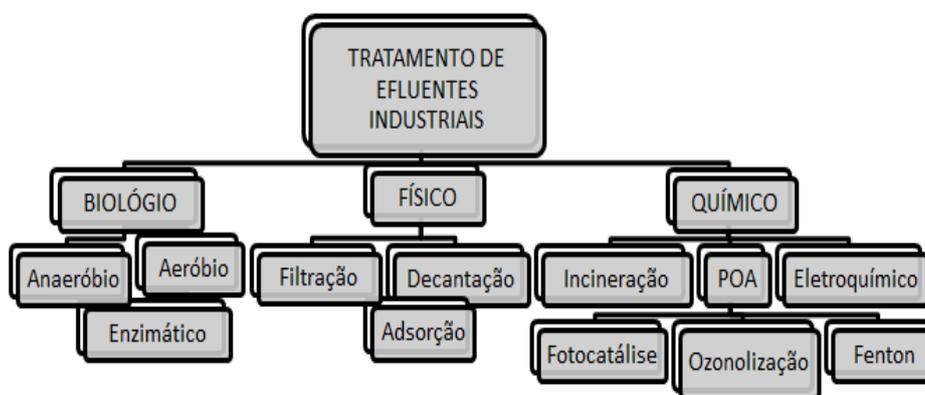


Figura 7. Fluxograma das classes de tratamento de efluentes. Adaptado de FREIRE, 2000.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) tem-se mostrado uma alternativa promissora no tratamento de corantes reativos dentre os processos de tratamento empregados aos efluentes industriais (CASBEER et al., 2012; MOURA et al., 2017; NEAMTU et al., 2003; TORRADES et al., 2004) e efluentes têxteis (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015; PÉREZ et al., 2002; RODRÍGUEZ et al., 2002; SOLMAZ et al., 2006).

1.6.1. Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados (POA's) foram mencionados pela primeira vez e declarado por Glaze em 1989 e citado por outros autores. Esse processo caracteriza-se pela geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) que possui potencial de redução de 2,8 V que é mais elevado que os radicais sulfatos, cloro, permanganato, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), menor apenas para o flúor (3,03 V) (BOCZKAJ et al., 2017).

Os $\cdot\text{OH}$ caracterizam-se por ser um poderoso agente oxidante, altamente reativo e não seletivo (MOTA et al., 2009). Ele reage com uma variedade de compostos orgânicos produzindo compostos mais simples. No caso da degradação completa do composto orgânico forma-se o dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos, conforme reação 3 (BOCZKAJ et al., 2017; SHAHIDI et al., 2015).



Os radicais hidroxilas podem reagir com a matéria orgânica por adição eletrofílica, transferência de átomos de hidrogênio, transferência de elétrons e interação radical-radical (BOCZKAJ et al., 2017). De acordo com Shahidi e colaboradores (2015), os compostos insaturados são mais reativos em relação ao ataque do $\cdot\text{OH}$ do que as moléculas saturadas.

Os POA's apresentam algumas vantagens em relação aos métodos convencionas, como por exemplo, a transformação de compostos orgânicos em compostos mais simples (CO_2 e H_2O), descartando outro estágio de tratamento e é um processo útil para poluentes resistentes aos tratamentos biológicos como os corantes que são compostos recalcitrantes (LITTER, 2005). Existem vários tipos de POA's usados em tratamento de efluentes industriais, onde cada um deles pode ser efetivo em cada tipo de águas residuais e condições operacionais. Na Tabela 2 mostram-se os sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Tabela 2. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (SOUZA et al., 2010).

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ , UV	O ₃ , H ₂ O ₂	TiO ₂ , O ₂ e UV	Eletro - Fenton
H ₂ O ₂ , UV	O ₃ , [•] OH	TiO ₂ , H ₂ O ₂ e UV	Fenton heterogêneo
Feixe de elétrons (US)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ (reação de Fenton)		
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto- Fenton)			
H ₂ O ₂ , US			

Entre os POA's tem se os processos Fenton e foto Fenton que são reações promissoras, visto que conseguem rendimentos de reação elevados com um baixo custo de tratamento (NÚNEZ et al., 2007).

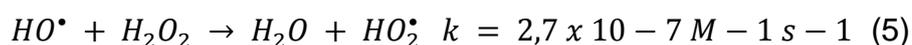
1.7. Sistema Fenton

O processo Fenton relatado pela primeira vez por Fenton (1894) é um sistema homogêneo e caracteriza-se pela reação que ocorre independente de luz, do par catalítico Fe²⁺/Fe³⁺ com H₂O₂. Nesse processo o íon Fe²⁺ inicia e catalisa a decomposição do H₂O₂, resultando na geração de radicais [•]OH, conforme reação 4 (NÚÑES et al., 2007; SREEJA e SOSAMONY, 2016; TORRADES e GARCÍA, 2014).



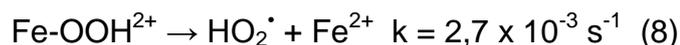
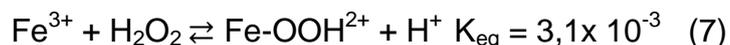
Na presença de um substrato orgânico (R-H), o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio e gera um radical orgânico (R[•]). Juntamente com essas reações podem ocorrer outras reações que competem entre si, envolvendo o íon Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂, radicais hidroxilas ([•]OH), radicais hidroperoxilas (HO₂[•]) e radicais derivados do substrato orgânico (LUCAS E PEREZ 2006).

Os radicais hidroxilas podem reagir com o peróxido de hidrogênio, produzindo radical hidroperoxila (HO₂[•]) (reação 5) que vão reagir com íons Fe³⁺ (reação 6) (LUCAS E PEREZ 2006; NÚNEZ et al., 2007; TORRADES e GARCÍA, 2014).

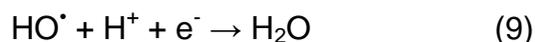




As reações 5 e 6 ocorre de forma mais lenta que a reação 4. Logo, o Fe^{3+} ainda presente em solução pode proporcionar a formação de hidroxí-complexos (reações 7 e 8) o que prejudica o processo catalítico (NÚNEZ et al., 2007; PIGNATELLO, 1992).



A aplicação desse processo implica em algumas desvantagens, incluindo a necessidade de se trabalhar com uma faixa de pH estreita (2,5-3,0). Em pH superiores a 3 há precipitação de ferro como oxi-hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e em pH abaixo de 2,5 há excesso de íons H^+ que podem sequestrar radicais hidroxila (reação 9) ocorrendo uma diminuição na eficiência do processo catalítico (SOON e HAMEED, 2011; TORRADES e GARCÍA, 2014).

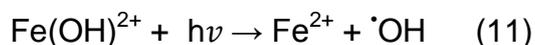
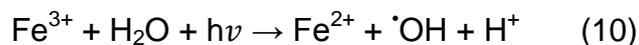


Em suma, o processo Fenton homogêneo apresenta algumas limitações como a reação limitada a uma faixa de pH entre 2,5 – 3,0, que é uma faixa de pH muito ácida. Seguindo a Resolução CONAMA Nº 430/2011, que exige o pH entre 5 a 9 para um efluente ser lançado ao ambiente, haverá uma etapa de pós-tratamento (correção do pH) onde hidróxido de ferro será formado, ocasionando em lodo no sistema. Além disso, pode ocorrer à perda de ferro para o meio ambiente havendo dificuldade na recuperação de íons ferro, uma vez que os efluentes não podem ser descarregados ao meio ambiente se estiverem com limites de ferro acima do permitido pela legislação (DUKKANCI et al., 2010; TORRADES e GARCÍA, 2014). De acordo com a Resolução CONAMA Nº 397/2008 o valor máximo de ferro dissolvido permitido para o lançamento de efluentes no ambiente é de 15 mgL^{-1} .

1.7.1. Sistema foto Fenton

A presença de luz nos sistemas Fenton pode impulsionar a reação foto Fenton, produzindo radicais hidroxilas adicionais (OH^\bullet) e promovendo a recuperação de Fe^{2+}

assim como a redução da formação de complexos (reações 10 e 11) (TORRADES e GARCÍA, 2014).

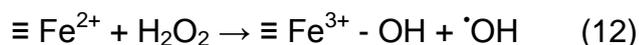


O processo foto Fenton é mais eficiente na geração de radicais hidroxilas quando comparado ao processo Fenton convencional ou a fotólise isolada. A taxa de degradação de compostos orgânicos deverá ser maior (RIBEIRO et al., 2015). Esse processo tem sido fundamental para melhorar a cinética e o desempenho do processo de Fenton, incluindo: diminuir a demanda do catalisador e melhorar a remoção de cores em efluentes (ARIMI, 2017).

1.7.2. Sistema Fenton heterogêneo

As reações de Fenton heterogêneo foi descoberta cerca de 100 anos após a descoberta da reação clássica de Fenton (homogênea) (PIGNATELLO et al., 2006) e podem degradar efetivamente compostos orgânicos refratários presentes em água ou no solo (MESQUITA et al., 2012; PIGNATELLO et al., 2006; ZHANG et al., 2011).

Os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) nessas reações podem ser gerados a partir de reações heterogêneas que ocorre entre a superfície de $\text{Fe}^{2+}(\equiv \text{Fe}^{3+})$ e H_2O_2 , conforme reação 12 (LIN e GUROL, 1998).



As reações entre $\cdot\text{OH}$ e compostos orgânicos nas reações de Fenton heterogêneo incluem a abstração de átomos de H a partir de ligações C-H, N-H ou O-H e a adição de $\cdot\text{OH}$ a ligações insaturadas como ligações C=C ou anéis aromáticos (PIGNATELLO et al., 2006; XU e WANG, 2012).

O sistema Fenton heterogêneo possui diversas vantagens em relação ao homogêneo, pois pode-se empregar catalisadores sólidos recicláveis, isto é, consegue-se separa-los da solução com maior facilidade, além de operar em uma ampla faixa de pH, não havendo a necessidade de ajuste do pH do efluente antes do descarte ao meio ambiente (HE et al., 2016; SOON e HAMEED, 2011). A taxa de

reação pode ser reforçada pela aplicação da fonte de irradiação ultravioleta, caracterizando um processo foto Fenton heterogêneo (ALEKSIC et al., 2010; LOFRANO et al., 2009).

1.8. Fotocatálise heterogênea

Os fotos catalisadores caracterizam-se pela utilidade da energia da luz ($h\nu$) para realizar reações de oxidação e redução. Quando a luz é irradiada, um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do fotocatalisador, deixando um furo na banda de valência (h^+) (CASBEER et al., 2012).

A Figura 8 ilustra o processo onde um fotocatalisador absorve a energia da luz, para produzir pares e^-/h^+ que permitem que os processos de oxidação e redução ocorram. Em soluções aquosas quando ocorrem os processos fotocatalíticos, os íons hidróxidos (HO^-) proveniente da água reagem com h^+ na BC para formar radicais hidroxilas ($\cdot OH$), sendo este o oxidante primário na oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos (CASBEER et al., 2012; DUTTA et al., 2005; VALENZUELA et al., 2002; ZHANG et al., 2009; ZHANG et al., 2011). O ataque repetido de $\cdot OH$ a contaminantes orgânicos pode levar a uma oxidação completa dos mesmos (WILLIAM et al., 2005). Na Figura 8 observa-se que a formação de $\cdot OH$ pode ocorrer por duas formas, primeiro o O_2 presente na água é reduzido para formar O_2^- e, em seguida, reagem com H^+ para formar $HOO\cdot$ que se decompõe rapidamente para $\cdot OH$, o segundo caminho envolve a oxidação de HO^- .

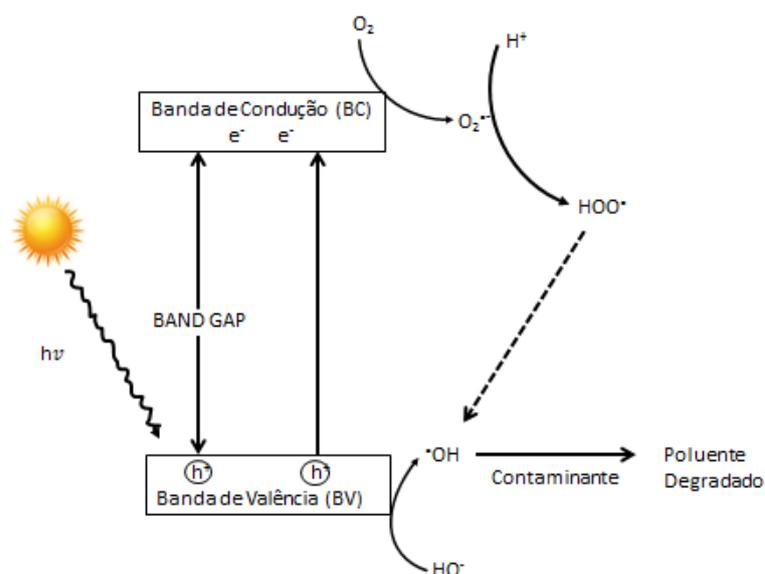


Figura 8. Esquema de reações que ocorrem por fotocatalise para produzir $\cdot\text{OH}$ para reagir com contaminantes, Adaptado de CASBEER et al., 2012.

A diferença de energia entre a BV e a BC é inversamente relacionada a um comprimento de onda da luz ($E = hc/\lambda$), onde E é a energia do intervalo de banda (eV). Deste modo, para um fotocatalisador absorver a energia solar visível, é necessário um intervalo de banda máximo em torno de 3,1 eV (Li et al., 2009).

Algumas ferritas podem utilizar a luz visível devido a intervalos de banda menores. A Tabela 3 mostra as energias do intervalo de banda de algumas ferritas normalmente utilizadas (CASBEER et al., 2012). Pode-se observar na Tabela 3 que as ferritas mencionadas apresentam um intervalo de banda perto de 2 eV ou menores e isso faz com que elas sejam eficientes sob irradiação de luz visível (DOM et al., 2011). Segundo Casbeer e colaboradores (2012), o uso de ferritas como fotocatalisadores de luz visível para a degradação de contaminantes (compostos orgânicos e inorgânicos, corantes específicos e bactérias) na água tem ganhado muito interesse nos últimos anos.

Tabela 3. Energias de Band gap de algumas ferritas.

Ferrita	Intervalo de banda (eV)
CaFe ₂ O ₄	1,9
MgFe ₂ O ₄	2,18
ZnFe ₂ O ₄	1,92
NiFe ₂ O ₄	2,19
CuFe ₂ O ₄	1,32

1.8.1. Fotocatalisadores

O processo fotocatalítico envolve a foto ativação de elétrons (e^-) e buracos (h^+) em materiais semicondutores que se deslocam até a superfície do material permitindo as reações de oxirredução de moléculas adsorvidas no semicondutor. O comportamento fotocatalítico de um semicondutor é uma função da estrutura química e cristalina, e do tamanho das partículas (AMARAL, 2016).

O tamanho da partícula é um fator determinante no papel fotocatalítico que o catalisador desempenha. Para reagir com a superfície adsorvida. O par elétron/buraco gerado pela absorção da radiação deve atingir a superfície antes de se recombinarem (CASBEER et al, 2012).

Muitos dos fotocatalisadores que são utilizados comumente tem energia de banda larga (band gap) maior que 3,1 eV e são capazes de utilizar apenas uma pequena porção de luz solar. Para que um fotocatalisador absorva a energia solar visível é necessário um intervalo de banda máximo aproximado de 3,1 eV. Sendo assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de utilizar energia solar segura e sustentável de forma eficaz é eficiente e importante.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do projeto é a síntese de ferrita dopada com cobre ($\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$) a partir da reciclagem de baterias de íon-Li (LiBs) e avaliar as suas aplicações multifuncionais como catalisador no processo foto Fenton solar heterogêneo para a descoloração e degradação do corante azul de metileno e como pseudocapacitor eletroquímico.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar ferritas não dopadas e ferritas dopadas com cobre à partir de reagentes comerciais para fins comparativos;
- Recuperar o cobre do coletor de corrente das baterias de íon-Li exauridas utilizando ácido nítrico 1:1 para sua lixiviação;
- Sintetizar ferritas dopadas com cobre a partir das soluções lixiviadas das baterias e a partir de cobre comercial;
- Caracterizar as ferritas por DRX, MEV, MET, EDX e ICP OES;
- Aplicar as ferritas sintetizadas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneo sob luz solar na descoloração/degradação do corante azul de metileno;
- Verificar as propriedades eletroquímicas das ferritas;

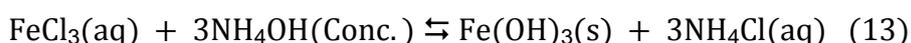
3. Parte Experimental

3.1. Síntese da ferrita não dopada ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$)

Na síntese da ferrita não dopada pesou-se 35,0 g (0,129 mol) de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (MM: $270,30 \text{ g mol}^{-1}$, 97 % pureza, VETEC), e logo depois em um béquer de 600 mL colocou-se 250 mL de água ultrapura, com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ e adicionou o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ até sua completa dissolução. Em uma bureta de 50 mL colocou-se hidróxido de amônio (NH_4OH , PA)

(MM: 35,05 g mol^{-1} , Dinâmica) sendo adicionado lentamente (cerca de 28 gotas/minuto) na solução de FeCl_3 sob agitação até a completa precipitação de Fe^{3+} como $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Observou-se a formação de um colóide que coagula quando aquecido, resultando em uma massa gelatinosa marrom-avermelhada que fica em suspensão. Durante o processo de síntese forma-se o hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) à partir de uma reação de precipitação entre o FeCl_3 e NH_4OH , conforme equação 13.



Após a formação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a solução foi centrifugada à 2500 rpm (Quimis, centrífuga microprocessada) e o precipitado era lavado seis vezes com solução de acetato de amônio 10% ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, P.A) (MM: 77,08 g mol^{-1} , NEON), ocasionando na ligação entre o íon acetato e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formando o sólido hidroxacetato férrico ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x(x)}$), conforme equação 14.



O precipitado de hidroxacetato férrico foi seco em estufa (404/D, Nova Ética) em temperatura de 80°C durante 24 horas após a lavagem. Para obtenção da ferrita fez-se a calcinação do hidroxacetato férrico na mufla à 450°C no tempo de 2 horas. A determinação da temperatura de calcinação foi realizada através da análise termogravimétrica apresentada no item 4.1. Por fim, lavou-se a ferrita sintetizada com cloreto de potássio 1,0 mol L^{-1} (KCl) (Synth, Brasil) e etanol hidratado ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (MM: 46,07 g mol^{-1} , QUIMESP). Depois secou-se o sólido em estufa à 80°C por 24 horas. A Figura 9 ilustra um esquema de obtenção da ferrita não dopada ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$).

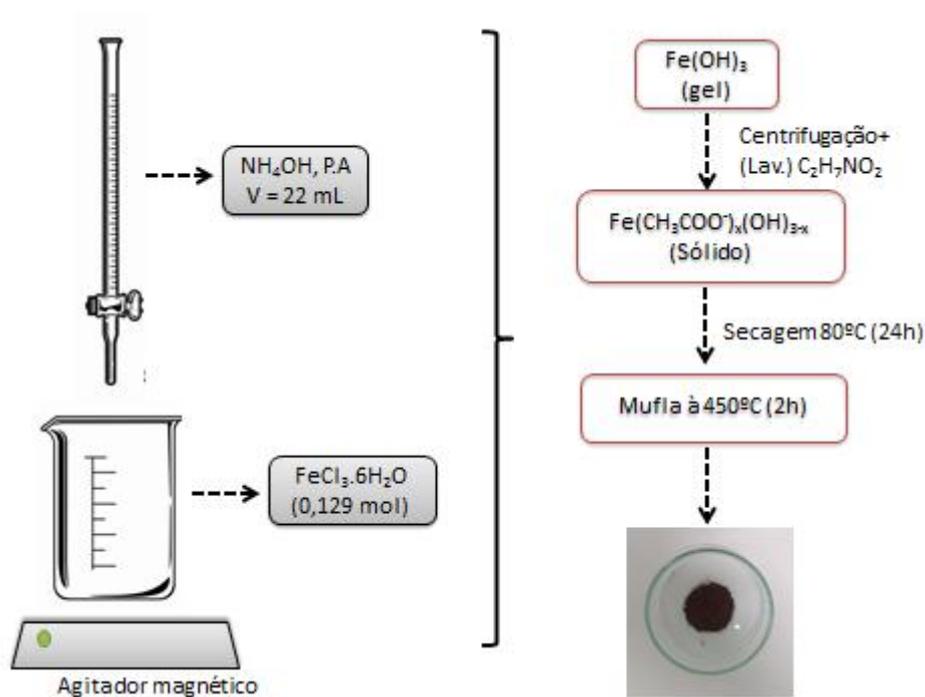


Figura 9. Ilustração síntese de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pelo método de co-precipitação (Adaptado de LELIS, 2003).

3.2. Síntese da ferrita dopada com cobre por Cu do coletor de corrente de LiBs (CuFe_2O_4 -LiBs) e ferrita dopada com cobre a parti de Cu comercial (CuFe_2O_4 -A)

As LiBs DELL[®] foram descarregadas e posteriormente desmontadas para separar os componentes principais: o invólucro (plástico e metal), o separador polimérico, o ânodo e o cátodo. O material anódico (grafite) foi removido por raspagem do coletor de corrente. A Figura 10 ilustra a composição da bateria utilizada no trabalho e o processo de descarregamento da mesma.



Figura 10. Bateria DELL após abertura (A); Composição da bateria íon-Li (DELL) (B); Processo de descarregamento da bateria (C).

A Figura 11 ilustra o difratograma de raios-X do coletor de corrente de cobre. Observa-se no difratograma apenas picos característicos de cobre, de acordo com Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) nº 4-836.

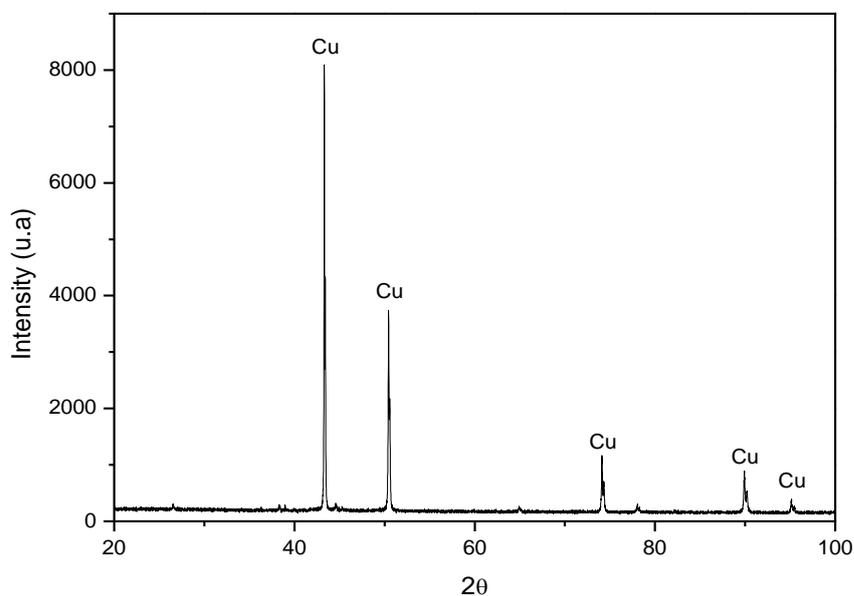


Figura 11. Difratograma de raio-X do coletor de corrente da bateria íon-Li.

Para sintetizar a ferrita dopada com cobre do material reciclado com LiB, adicionou-se 22,5 g (0,08 mol) de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (MM: 270.30 g mol^{-1} , 97% de pureza, Vetec, Brasil) a 250 mL de água ultrapura com uma resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$. Separadamente, dissolveram-se 2,65 g do coletor de corrente em ácido nítrico concentrado 1:1 (10 mL de HNO_3 em 10 mL de H_2O) (HNO_3 PA, NEON 65 %, MW: 77,08). A solução dissolvida foi filtrada para remover o grafite ainda presente no material. Em seguida, a solução de cobre foi adicionada à solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH , PA) (MM: 35,05 g mol^{-1} , Dinâmica) lentamente (aproximadamente 28 gotas/min) à solução de Fe^{3+} sob agitação até um precipitado escuro de ferro-cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$) ser formado. Em seguida, centrifugou-se a mistura a 2500 rpm (Quimis, Centrífuga Microprocessada) e o precipitado foi lavado seis vezes com acetato de amônio a 10% ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, PA) (MM: 77,08 g mol^{-1} , NEON) para a absorção de acetato pelo precipitado. Após a lavagem, o material precursor foi seco (404/D, New Ethics) a 80 °C durante 24 h e calcinado a 450 °C durante 2 h para produzir $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$. Utilizou-se o mesmo

procedimento para sintetizar a ferrita dopada com cobre a partir de reagente comercial ($\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$).

3.3. Planejamento experimental para otimizar as condições para a descoloração de AM por processo foto Fenton solar heterogêneo

A descoloração do AM por foto Fenton heterogêneo foi otimizada pela aplicação de um planejamento experimental 2^3 . As variáveis mais relevantes foram pH, massa do catalisador e concentração de H_2O_2 . Os valores foram estabelecidos com base na literatura (Baldrian et al., 2006; Bokare e Choi, 2014; Casbeer et al., 2012). A Tabela 4 representa os níveis estudados na descoloração de AM 10 mgL^{-1} .

Tabela 4. Níveis estudados na descoloração do corante AM 10 mg.L^{-1} .

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
pH	3	7
Massa de CuFe_2O_4 - LiBs (mg)	10	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (molL^{-1})	0,2	0,3

3.4. Estudo cinético da descoloração de AM usando $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ como catalisador no processo foto Fenton solar

A ferrita $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ foi utilizada no estudo cinético do processo de descoloração de 50 mL de uma solução de 10 mgL^{-1} de AM (QUIMEX) pelo processo foto Fenton heterogêneo sob radiação solar utilizando as melhores condições encontradas no item 3.3.

Os experimentos foram realizados em duplicata sob radiação solar, e a eficiência da descoloração foi avaliada após 45 minutos de reação. Foram analisadas quatro condições a pH 7,0:

I) sistema I: 50 mL de $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ AM, $0,3 \text{ molL}^{-1}$ H_2O_2 , 10 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$;

II) sistema II: 50 mL de $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ AM;

III) sistema III: 50 mL de $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ AM, $0,3 \text{ molL}^{-1}$ H_2O_2 ;

IV) sistema IV: 50 mL de $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ AM, 10 mg de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$.

As soluções eram colocadas sob radiação solar e uma alíquota era medida a 665 nm após tempos predeterminados de 0, 15, 45, 60, 75, 90 e 105 min em um espectrofotômetro DR5000 HACH UV/Visible.

A Figura 12 ilustra um resumo onde se tem a obtenção da $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ pelo método de co-precipitação e o procedimento para descoloração do corante azul de metileno.

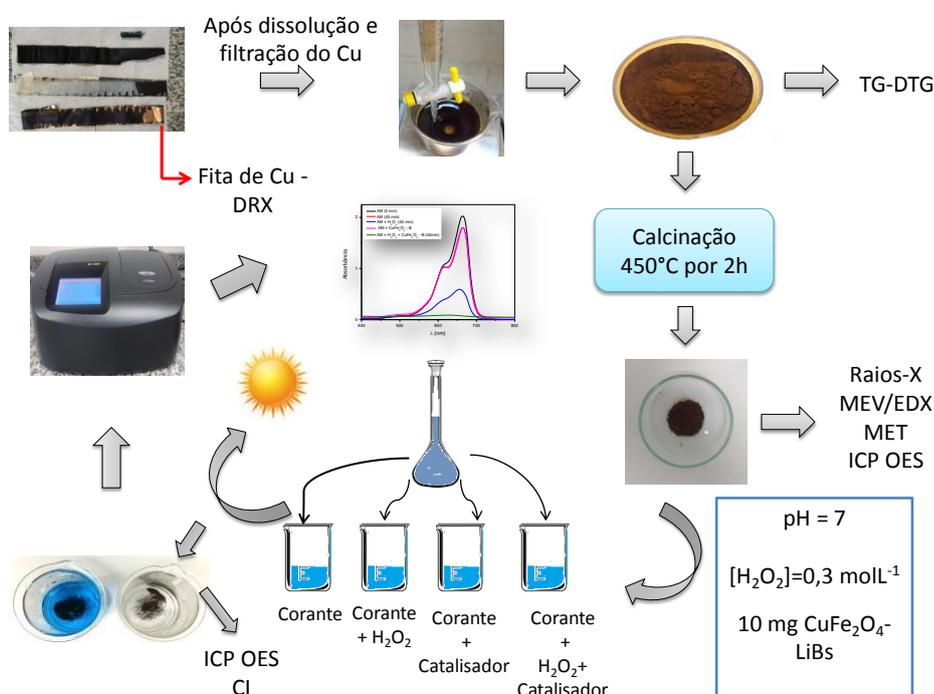


Figura 12. Esquema da síntese da $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ e a aplicação na descoloração do corante azul de metileno 10 mgL^{-1} . (Adaptado de Moura et al., 2017).

3.5. Caracterização da solução AM por DQO, CI e ICP OES

As análises de DQO foram realizadas utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 1999) na solução inicial de AM (10 mgL^{-1}) e na solução de AM após 105 min de reação de foto Fenton heterogêneo (sistema I). Resumidamente, foram adicionados 2,0 mL de amostra, 1,2 mL de solução digestível ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) e 2,8 mL de solução catalítica ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$) a um tubo

de 10 mL. As amostras foram homogeneizadas para a mistura completa dos reagentes e colocadas em um termostato pré-aquecido (DRB200, HACH) a 150 °C, onde foram mantidos durante 2 h. Depois, os tubos ao atingir à temperatura ambiente, a absorvância era medida a 600 nm no espectrofotômetro DR5000 HACH UV/Visível. A análise de DQO era realizada utilizando uma curva de calibração pré-elaborada.

Após 105 minutos de reação, o sistema foi analisado em um cromatógrafo de íons 881 Compact IC Pro Metrohm para a identificação de ácidos orgânicos e por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado (ICP OES) Modelo S10 para verificar a quantidade de ferro e cobre em solução.

3.6. Caracterização eletroquímica

A mistura contendo CuFe_2O_4 -LiB, negro de carbono (CABOT) e PVDF (Aldrich, PA) numa razão de 85:10:5 (m/m/m) foi dispersa em n-metilpirrolidona (NMP), formando uma pasta. A pasta foi espalhada no substrato de Ni ($0,5 \text{ cm}^2$) por gotejamento usando uma seringa. O eletrodo foi então aquecido a 120 °C durante 20 min e mantido a 60 °C durante 24 h. Os eletrodos compostos foram analisados usando VC com um potencial inicial de 0,2 V, um potencial máximo de 0,5 V e uma taxa de varredura de 10 mVs^{-1} . Utilizou-se uma solução de $1,0 \text{ molL}^{-1}$ KOH como eletrólito, e Hg/HgO e grafite com uma área de $3,0 \text{ cm}^2$ foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas sem agitação a 25 °C usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N com um módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

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

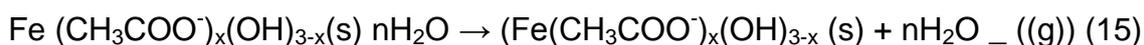
Os materiais precursores da ferrita não dopada e ferrita dopada com cobre foram caracterizadas por termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG/DTG) usando um analisador SDT Q600 (TA Instruments, EUA) em um fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1000 °C. Caracterizou-se por DRX em um difratômetro D8 Discover (Bruker, Madison, WI, EUA) na faixa 2θ de 10-90 °C a uma taxa de varredura de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ usando Radiação de CuK α o coletor

de corrente de Cu, as ferritas não dopadas e as ferritas dopadas com cobre. As ferritas foram caracterizadas por EDX e MEV em um microscópio eletrônico de varredura JEOEL 6610LV. Os espectros EDX foram adquiridos usando um módulo acessório Shimadzu SEDX-500 ligado ao MEV. As imagens de MET foram realizadas com o equipamento JEOEL 6610LV. A medida da composição química da $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ foi realizada por ICP OES para verificar se houve incorporação do metal dopante na estrutura da ferrita.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização por TG/DTG dos materiais precursores da ferrita

A Figura 13 representa as análises de TG/DTG dos materiais precursores (hidroxacetato férrico). As análises TG e DTG foram realizadas para determinar a temperatura de conversão dos materiais precursores em ferrita não dopada e ferritas dopadas com cobre. A Figura 13A representa o perfil de perda de massa do material precursor da ferrita não dopada ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$). Uma perda de massa de 29% m/m entre 0 °C e 100 °C, corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas na superfície do material (AGHAZADEH et al., 2017; KARIMZADEH et al., 2017), como descrito na Eq. 15 (LELIS, 2003).



De acordo com Lelis e colaboradores (2003), a mudança de massa que ocorre até 320 °C é atribuída à decomposição de hidroxacetato férrico (III) por reações de oxidação e redução, conforme representado na Eq. 16.



As Figuras 13B e 13C apresentam as curvas TG e DTG dos materiais precursores de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$, respectivamente. De acordo com Rajput et al. (2015), que sintetizou as ferritas dopadas com cobre pelo método de co-precipitação, a perda de massa inicial até 100 °C é atribuída à evaporação da água adsorvida. A perda de massa na faixa de temperatura de 100-300 °C deve-se à perda de moléculas de água presentes na estrutura dos materiais precursores (Eq. 17). A 300

°C, começa a formação de ferritas CuFe_2O_4 (Eq. 18) (LI et al., 2011; MANIKANDAN et al., 2017).



De acordo com Li et al. (2011), a decomposição da ferrita CuFe_2O_4 ocorre a aproximadamente 1020 °C. Assim, a temperatura de calcinação utilizada para calcinar os materiais precursores está no intervalo entre 300-900 °C (MANIKANDAN et al., 2017). Neste estudo, a temperatura de 450 °C foi escolhida para a síntese de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$.

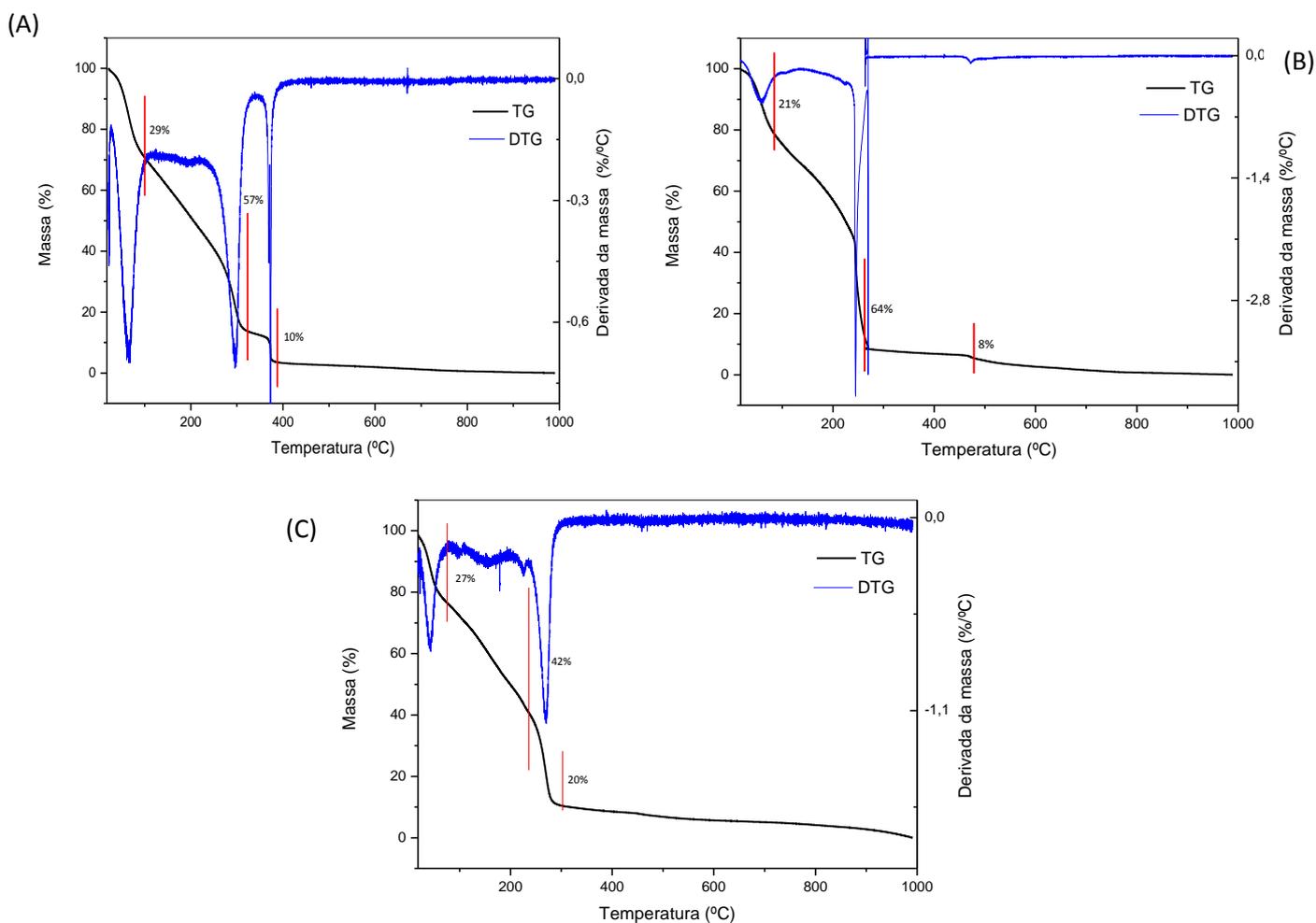


Figura 13. TGA-DTGA do precursor da $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A), $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (B) e da $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ (c), até Temperatura de 1000°C e rampa de 10°C/min.

4.2. Caracterização por DRX, EDX, MEV e MET das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$, e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ após calcinação e ICP OES das $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$

As Figuras 14A, 14B e 14C são os difratogramas típicos das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$, respectivamente. O difratograma apresentou na Figura 14A picos característicos de hematita (JCPDS 33-0664) e magnetita (JCPDS 19-0629) em um sistema cúbico. Picos típicos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$, respectivamente, são identificados nos difratogramas das Figuras 14B e 14C. De acordo com dados JCPDS, os difratogramas das Figuras 14B e 14C apresentaram picos característicos de hematita (JCPDS 33-0664) e estrutura tetragonal (JCPDS 34-0425). Downs e Hall-Wallace (2003) relataram que as ferritas dopadas com cobre podem ter estruturas tetragonais ou cúbicas.

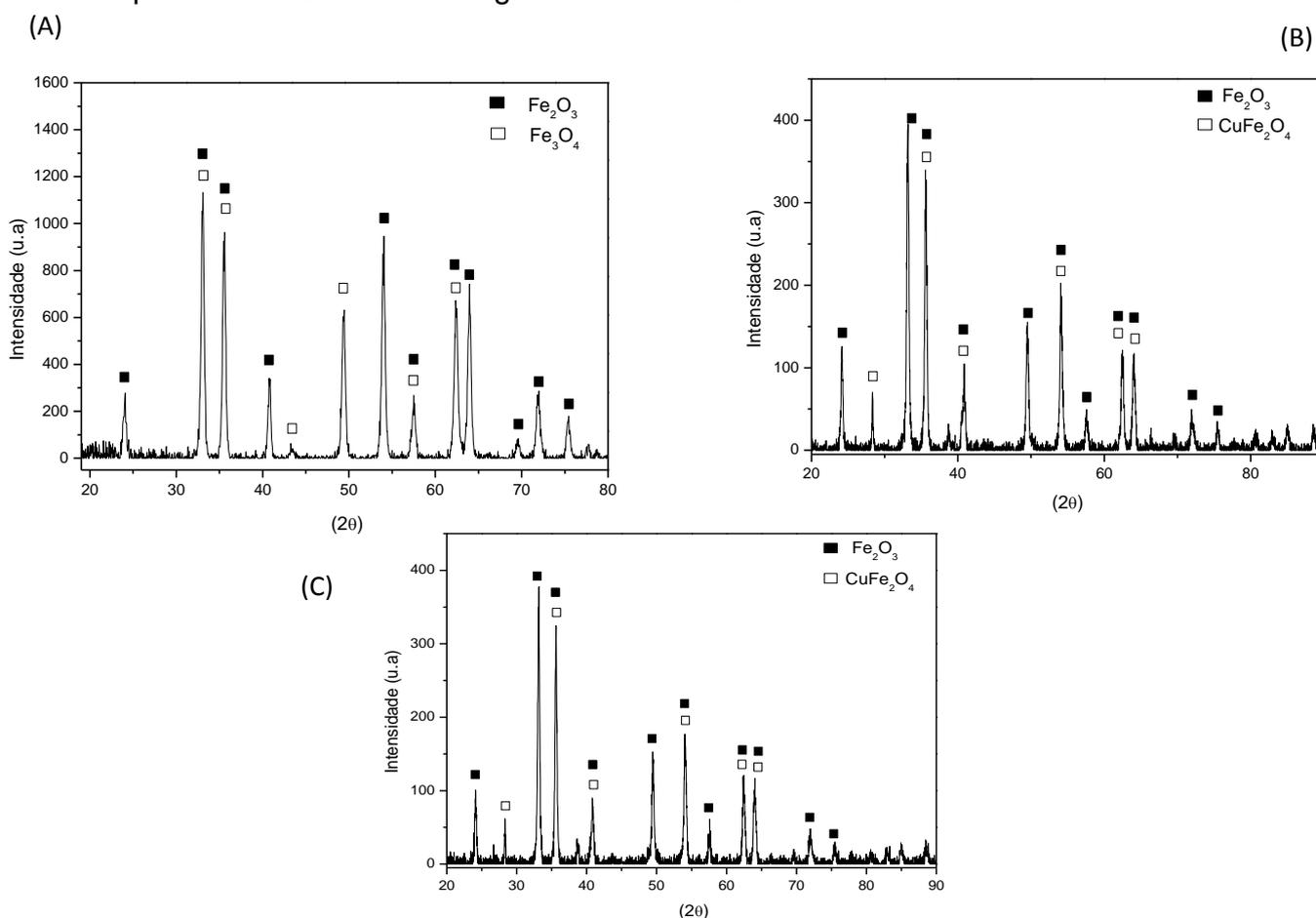


Figura 14. Difratograma de raios X da $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A), $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (B) e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (C) sintetizada à 450 °C em atmosfera oxidante.

As medidas de EDX foram realizadas para complementar a análise de DRX e verificar a presença de cobre na superfície de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$. As Figuras 15A, 15B e 15C representam os espectros EDX de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$, respectivamente. Picos característicos de ferro e átomos de oxigênio podem ser observados para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 15A) e picos característicos de ferro, oxigênio e cobre para $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ (Figuras 15B e 15C). Os picos relacionados ao Au podem também ser observados devido à metalização durante a preparação da amostra.

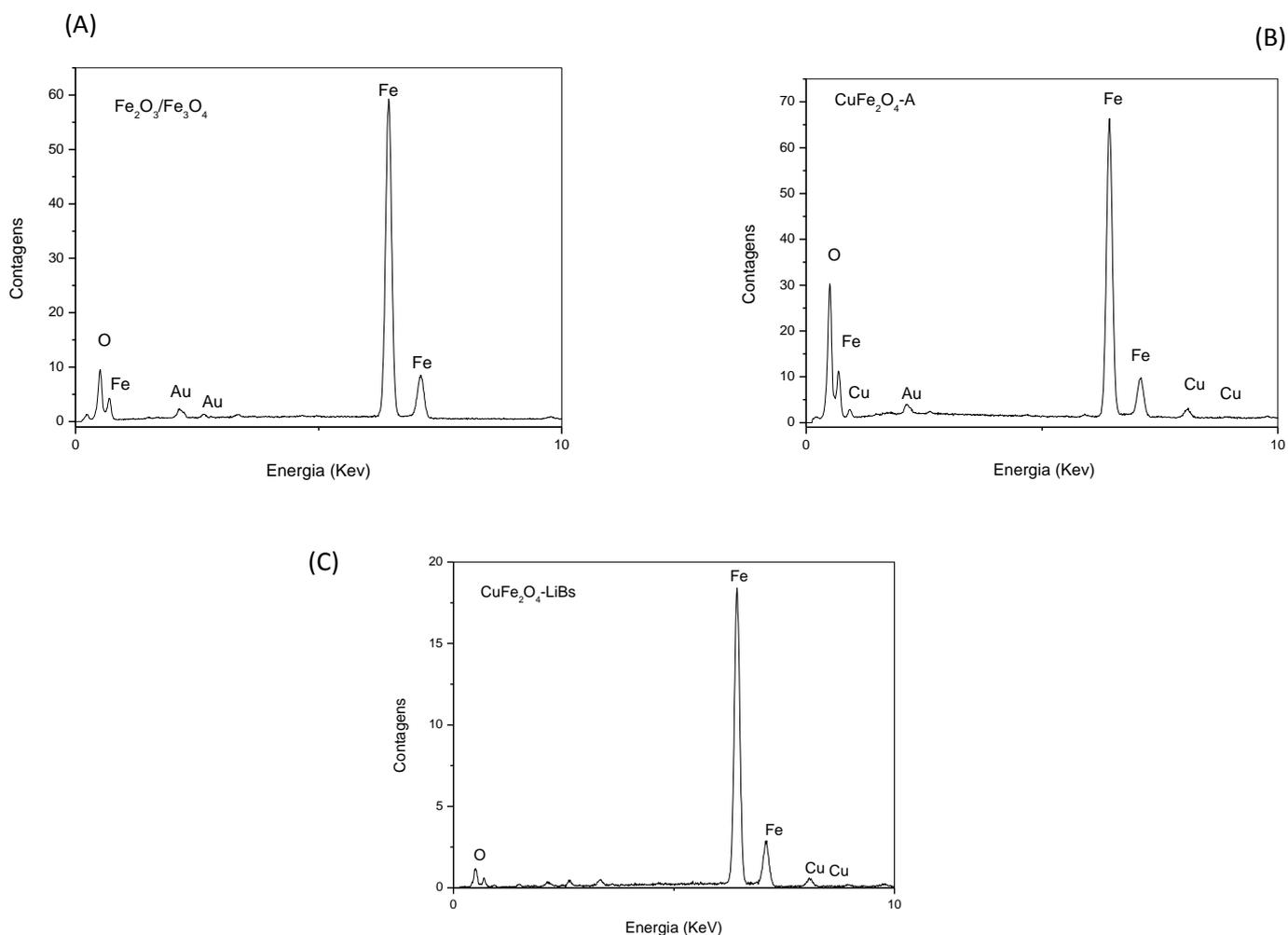


Figura 15. Espectros de EDX da $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A); $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (B) e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (C).

As Figuras 16A, 16B e 16C representam as imagens obtidas por MEV para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$. As micrografias revelaram a formação de partículas aglomeradas com diâmetros de 20 μm e com formas geométricas irregulares. As superfícies são homogêneas e não é possível visualizar microporos

nos aumentos utilizados. As partículas $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ apresentaram diâmetros menores que os de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$. Outros estudos que avaliaram esses materiais relataram características semelhantes às apresentadas aqui apresentadas (ANANDAN et al., 2017; Fu et al., 2015; RASHAD et al., 2012).

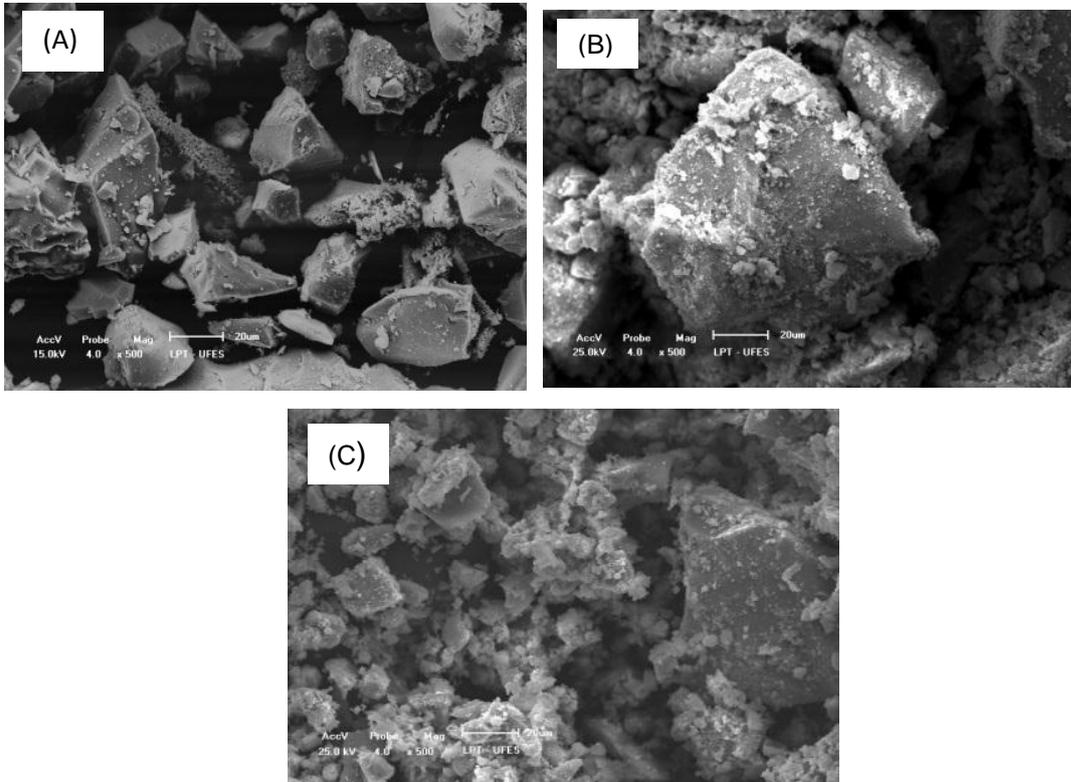


Figura 16. Imagens de MEV obtidas das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A), $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (B) e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (C).

As imagens de MET de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ (Figuras 17A, 17B e 17C, respectivamente) demonstram que as ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ são formadas por partículas esféricas de tamanho nanométrico. Na literatura, estudos que analisam a morfologia de ferritas dopadas com cobre com auxílio da MET relataram resultados similares (GHOLINEJAD et al., 2014; RAJPUT et al., 2015; MANIKANDAN et al., 2017).

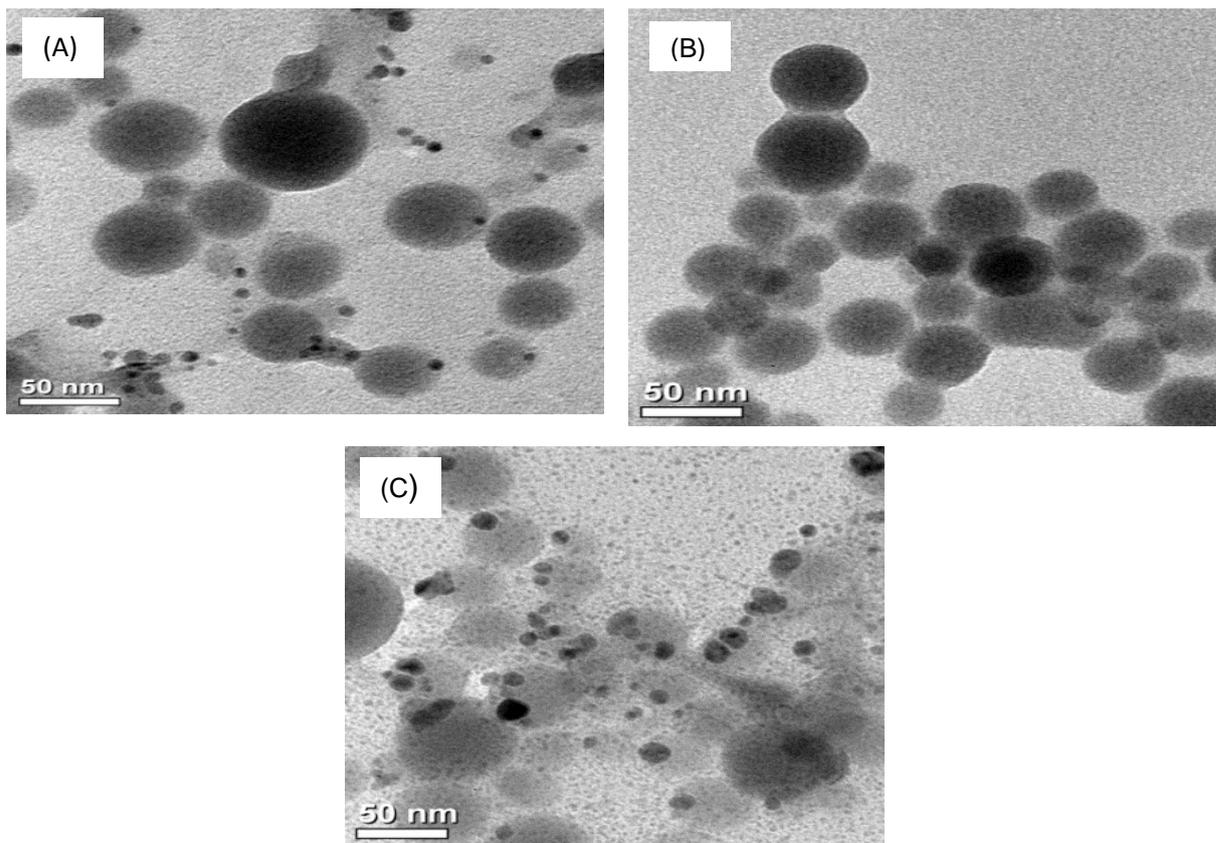


Figura 17. Imagens de MEV obtidas das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (A), $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (B) e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (C).

Na Tabela 5 estão colocados os resultados obtidos na análise de ICP OES para as concentrações de ferro e metal de cobre nas ferritas $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$. Observa-se nos resultados apresentados na Tabela 5 que a síntese da ferrita pelo método de co-precipitação é eficiente, uma vez que a incorporação cobre ocorreu na ferrita.

Tabela 5. Concentração de Fe e Cu nas $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$.

Concentração (mg.g^{-1})		
Elementos	$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$	$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$
Fe	$66,4 \pm 2,7$	$68 \pm 2,4$
Cu	$6,6 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$

4.3. Propriedades fotocatalíticas das CuFe₂O₄-LiB

4.3.1. Otimização das condições para a descoloração de AM por processo foto Fenton solar heterogêneo

O planejamento 2³ foi realizado em duplicata usando ferritas dopadas com cobre a partir de LiBs reciclado para determinar as melhores condições de descoloração. A Tabela 6 representa a matriz do planejamento experimental 2³ e a média dos resultados das duplicatas obtidas nos experimentos. Considerando os melhores valores de descoloração, não houve diferença significativa entre os resultados dos experimentos 6 e 8 aplicando o teste de significância comparando as médias dos experimentos. Utilizou-se o teste t de Student em um intervalo de confiança de 95 % onde o $t_{\text{calculado}}$ (0,270) < t_{tabelado} (4,30). Portanto, as condições experimentais escolhidas para outras aplicações usando CuFe₂O₄-LiB foram pH 7, massa de catalisador de 10 mg e concentração de H₂O₂ de 0,3 molL⁻¹ (3 mL). A quantidade de catalisador utilizado foi a menor possível, favorecendo a redução dos custos do processo.

Tabela 6. Configuração dos experimentos aplicando um planejamento fatorial 2³ para otimizar as condições de descoloração do corante azul de metileno (10 mgL⁻¹).

Experimentos	pH	Massa de catalisador (mg)	[H ₂ O ₂] (molL ⁻¹)	Descoloração (%)
1	3 (-)	10 (-)	0,2 (-)	93,5 ± 0,75
2	7 (+)	-	-	93,4 ± 2,00
3	-	20 (+)	-	91,7 ± 0,58
4	+	+	-	93,8 ± 1,28
5	-	-	0,3 (+)	94,8 ± 0,04
6	+	-	+	95,7 ± 0,48
7	-	+	+	93,5 ± 1,21
8	+	+	+	95,6 ± 0,21

4.3.2. Estudo cinético da descoloração do AM por um processo foto Fenton heterogêneo sob radiação solar

A atividade catalítica da ferrita de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ foi avaliada na descoloração do AM sob as condições otimizadas descritas na Seção 3.4. A Figura 18A representa o espectro de absorção para os sistemas I, II, III e IV. As medidas de absorção atômica foram realizadas na linha de base ($t = 0$ min) e após 45 min sob condições de radiação solar. Para o sistema I, foram realizadas medidas de absorção atômica para verificar a eficiência do catalisador no processo foto Fenton heterogêneo; sistema II para avaliar a influência da radiação solar na descoloração do AM; sistema III para avaliar a influência do peróxido de hidrogênio nas reações foto Fenton; e o sistema IV para verificar se o AM foi adsorvido no catalisador. Na Figura 18B são apresentados os gráficos da eficiência de descoloração de AM para os sistemas I, II, III e IV. As eficiências de descoloração (β) da solução de AM eram calculadas com o auxílio da Equação 19:

$$\beta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (19)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial da solução de AM (10 mgL^{-1}) e C_t é a concentração da solução de AM no tempo t .

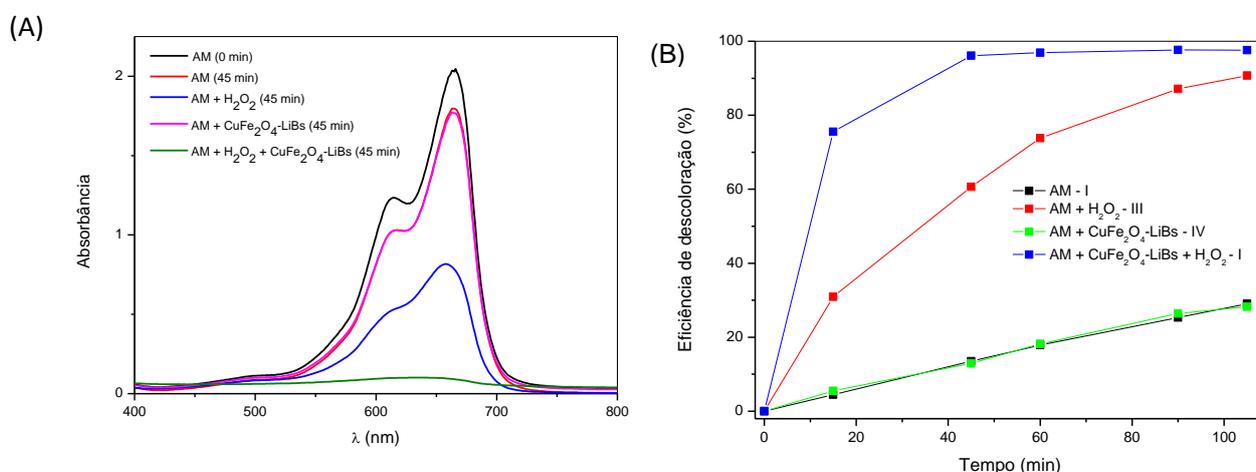
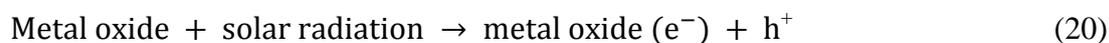


Figura 18. Espectro de absorção do AM (A); Eficiência de descoloração do AM em diferentes condições (B).

Para a solução de AM tratada com H₂O₂ e CuFe₂O₄-LiB sob radiação solar, obteve-se uma eficiência de descoloração de 96% (sistema I) em 45 min. CuFe₂O₄-LiB é um foto-catalisador eficiente porque usa radiação solar para criar pares de elétrons (e) e furos (h⁺). A radiação solar pode promover a passagem de elétrons da banda de valência (BV) para uma banda de condução (BC). No caso do elétron, um furo é formado na banda de condução, criando um par de elétrons (BC) e furo (BV) (Equação 20) (CASBEER et al., 2012; MOURA et al., 2017). Os elétrons e os orifícios gerados na superfície fotocatalítica estão disponíveis para reações de redução (Equação 21) e reações de oxidação (Equação 22), que formam espécies reativas de oxigênio, como HO[•] e O₂^{•-}. O radical O₂^{•-} pode reagir com um próton, formando o radical HO₂[•] (Equação 23), que reage com a água para produzir mais radicais HO[•] (Equação 24) que participam da decomposição do corante (Equação 25) (CASBEER et al., 2012; WEN et al., 2009, MOURA et al., 2017). Os radicais HO[•] também são gerados pela decomposição de H₂O₂ e pela redução de H₂O (MOURA et al., 2017).

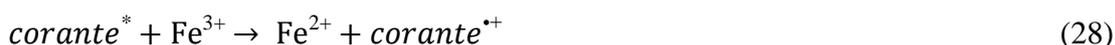


As amostras eram colocadas sob radiação solar, e mediu-se a absorvância nos tempos de reação de 0, 15, e 45 min para monitorar a descoloração das soluções de AM. Para o experimento realizado apenas com o corante AM sob radiação solar (sistema II), no tempo 45 min, a eficiência da descoloração foi de 13,5%. Uma eficiência de descoloração de 60,7% foi observada quando a solução de AM feita reagiu com H₂O₂ sob radiação solar durante 45 min (sistema III). Na presença de

radiação solar, H_2O_2 decompõe-se para formar HO^\bullet (Equação 26), que reage com o corante e leva à sua descoloração (ARAUJO et al., 2006).



A eficiência de descoloração para solução de AM na presença do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ (sistema IV) foi de 12,9%. Portanto, AM adsorve no $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ sob radiação solar. De acordo com Bokare e Choi (2014), a irradiação de substâncias coloridas como corantes orgânicos com luz visível pode transferir elétrons para o corante, levando-o a um estado excitado (Equação 27). Os corantes no estado excitado podem reduzir Fe^{3+} para Fe^{2+} (Equação 28) e aumentar a taxa de geração HO^\bullet .



Para fins comparativos, realizaram-se experimentos para a descoloração da solução de AM pelo processo foto Fenton heterogêneo por 45 min sob radiação solar utilizando a ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nas mesmas condições de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$: A eficiência de descoloração obtida foi de 77,5%.

Portanto, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ é mais eficiente do que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ como catalisador da reação de foto Fenton heterogêneo para promover a descoloração de uma solução contaminada com AM. De acordo com Bokare e Choi (2014) uma gama de pH mais ampla pode ser usada em um sistema foto Fenton heterogêneo $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ em comparação com um sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, que funciona bem apenas em condições ácidas. Os autores também afirmam que todos os catalisadores de Fenton contendo Cu^{2+} geram eficientemente HO^\bullet para oxidação de poluentes orgânicos em soluções aquosas quase neutras ou neutras. Complexos de Cu^{2+} com intermediários de degradação orgânica são facilmente decompostos por HO^\bullet , enquanto os complexos de intermediários orgânicos com Fe^{3+} são mais estáveis (SIRÉS et al., 2006).

Na Figura 19 representa-se os dados da cinética da reação de descoloração da solução de AM para os sistemas I, II, III e IV. A equação de segunda ordem proporcionou o melhor coeficiente de correlação (R^2) para explicar a cinética das reações de descoloração de AM (Equação 29):

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (29)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de AM, C é a concentração de AM no tempo t e k é a constante de taxa de segunda ordem.

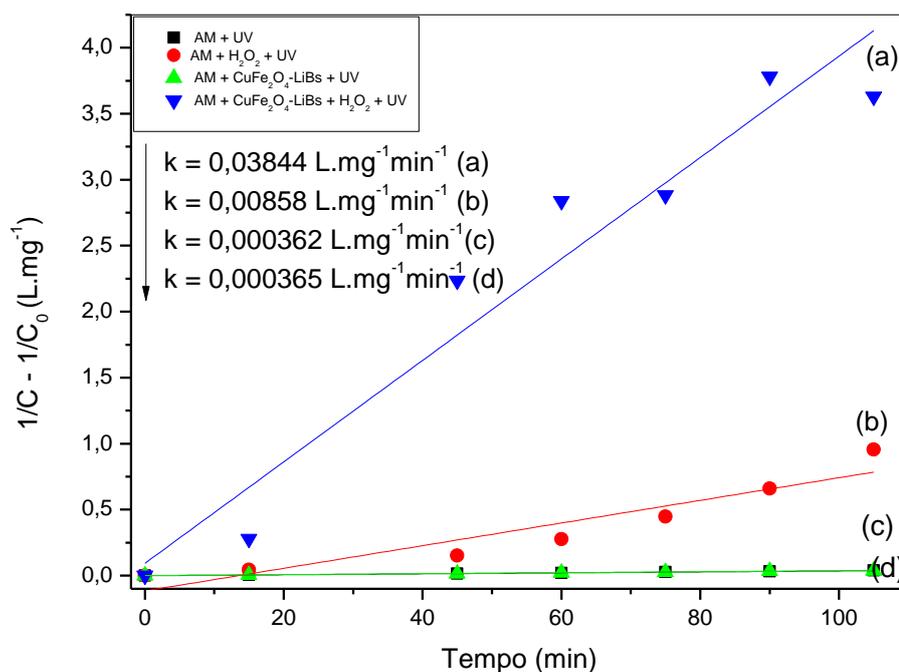


Figura 19. Gráfico do estudo da cinética de segunda ordem na descoloração da coloração AM em diferentes condições

Os valores do coeficiente de correlação constante e de correlação para os sistemas I, II, III e IV foram, respectivamente, 0,038 Lmg⁻¹.min⁻¹ e 0,92826; 0,00036 Lmg⁻¹.min⁻¹ e 0,99708; 0,0086 Lmg⁻¹.min⁻¹ e 0,8712; e 0,000365 Lmg⁻¹.min⁻¹ e 0,99276. A taxa constante mais alta observada para o sistema I foi devido à formação de radicais hidroxilas (HO[•]).

4.3.3. Análise da solução do sistema I após o processo foto Fenton heterogêneo por Cl, DQO e ICP OES

O sistema I submetido ao processo de foto Fenton heterogêneo foi analisado por Cl após 105 min de catálise para identificar os compostos formados. A coluna Cl utilizada permitiu a identificação de ácidos orgânicos, uma vez que os mecanismos

de degradação do AM propostos na literatura possuem como compostos finais os compostos orgânicos menos tóxicos, como o ácido fórmico.

A Figura 20 é o cromatograma típico para o sistema I. Após aproximadamente 18 min de retenção, observou-se $4,47 \text{ mgL}^{-1}$ de ácido fórmico e $4,68 \text{ mgL}^{-1}$ de ácido acético. Estes resultados comprovam que a degradação de AM ocorreu.

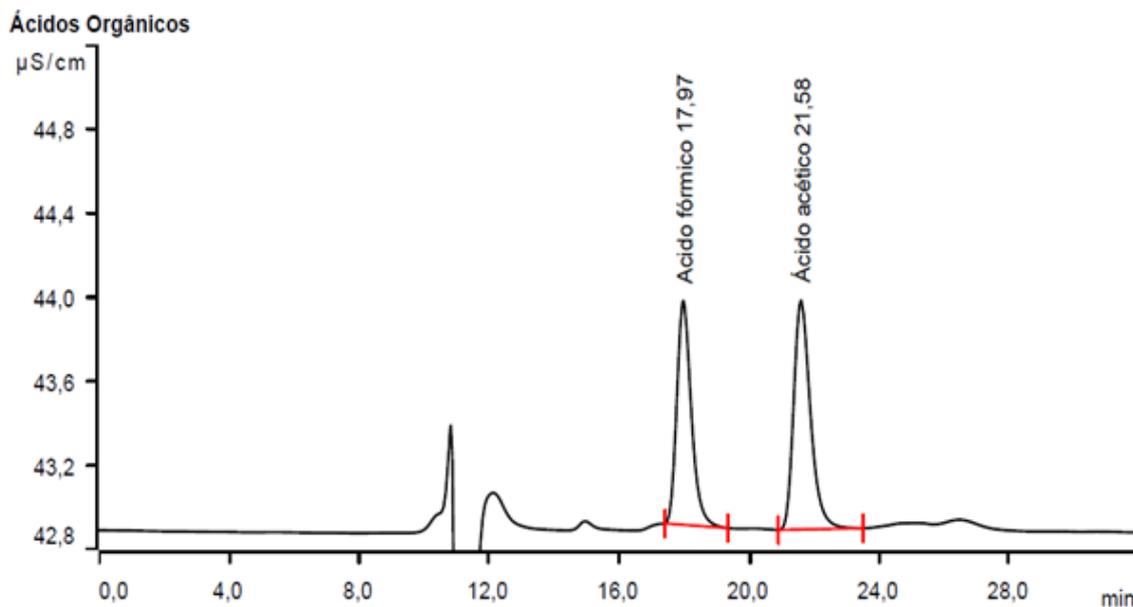


Figura 20. Cromatograma da amostra após o processo catalítico.

Alguns estudos relatam os compostos que podem ser formados por diferentes mecanismos após o radical HO^\bullet reagir com AM (MOURA et al., 2017; WEN et al., 2009). A Figura 21 ilustra os compostos que podem ser formados após a completa degradação de AM.

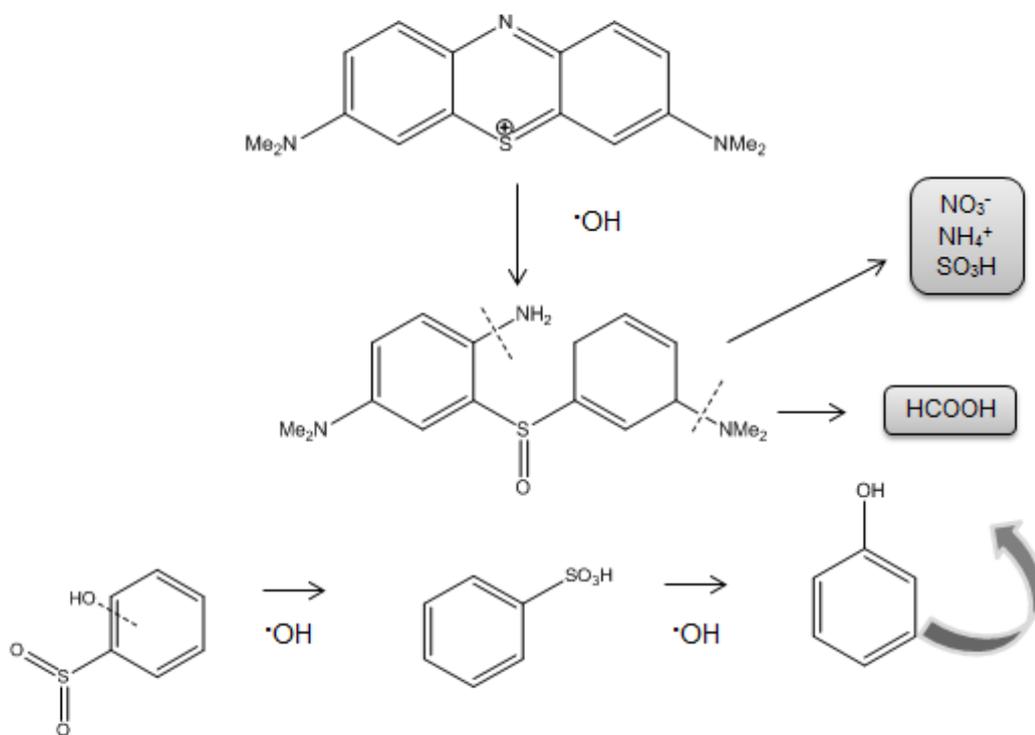


Figura 21. Mecanismos proposto para decomposição do Azul de Metileno. Adaptado de Wen et al., 2009.

A concentração de DQO foi determinada utilizando uma curva de calibração preparada a partir de uma solução padrão de biftalato de potássio a 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mgL^{-1} (Figura 22). A DQO é uma medida indireta de matéria orgânica, incluindo todas as moléculas suscetíveis a reações de oxidação, em particular, sais oxidáveis.

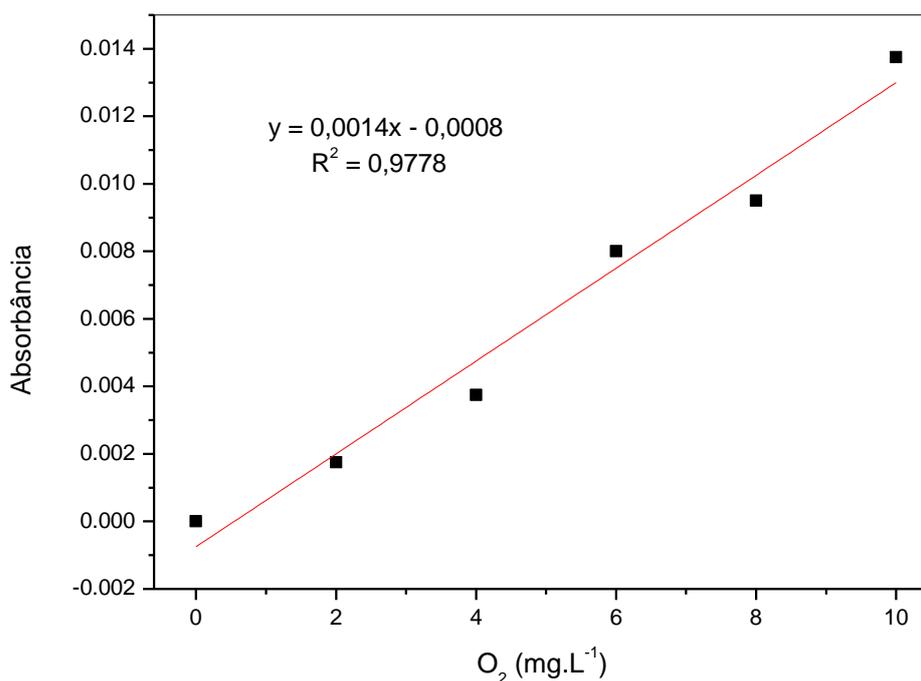


Figura 22. Curva de calibração para DQO.

A taxa de remoção de DQO (%) foi determinada pela Equação 30:

$$\text{COD (\%)} = \frac{\text{COD}_{\text{inicial}} - \text{COD}_{\text{final}}}{\text{COD}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (30)$$

Onde $\text{COD}_{\text{inicial}}$ é a DQO da amostra inicial de AM (10 mgL^{-1}) e $\text{COD}_{\text{final}}$ é a DQO do sistema I após 105 min do tratamento com foto Fenton heterogêneo.

A DQO da solução inicial de $8,179 \text{ mgL}^{-1}$ para o sistema I após 105 min de reação reduziu para $5,533 \text{ mgL}^{-1}$ de O_2 . A taxa de remoção de DQO de 32,3%, comprova uma redução na matéria orgânica. Isto é, não apenas a descoloração do corante ocorreu, mas também a sua degradação.

Para complementar a análise das soluções após o processo foto Fenton heterogêneo com radiação solar para o sistema I foram realizadas as medidas de ICP OES. A concentração máxima admissível de ferro e cobre nos efluentes de acordo com a Resolução CONAMA nº 397 de 2008, são $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $1,0 \text{ mgL}^{-1}$,

respectivamente. Os resultados obtidos para a concentração de íons cobre e ferro ao usar CuFe_2O_4 -LiBs como catalisador no sistema I foram $0,09 \text{ mgL}^{-1}$ e $0,37 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente (Tabela 7). As concentrações de íons de ferro e cobre são menores daqueles permitidos pela Resolução CONAMA nº397 de 2008. Portanto, a ferrita dopada com cobre de uma bateria de íon lítio é eficiente quando aplicada em um processo foto Fenton heterogêneo.

Tabela 7. Concentração de Fe e Cu nas soluções do sistema I após 105 min.

Concentração (mgL^{-1})	
Elementos	CuFe_2O_4 -LiBs
Fe	$0,09 \pm 0,006$
Cu	$0,37 \pm 0,08$

4.4. Propriedades pseudocapacitivas das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, CuFe_2O_4 -A e CuFe_2O_4 -LiB

A técnica voltametria cíclica em uma solução de $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de KOH a uma taxa de varredura de $10,0 \text{ mVs}^{-1}$ aplicada para investigar a reversibilidade, eficiência de carga e capacitância da $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, CuFe_2O_4 -A e CuFe_2O_4 -LiBs, pode ser visualizado na Figura 23. Os ciclos voltamétricos da ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ são representados na Figura 23A. Um pico anódico ocorre em $0,39 \text{ V}$ vs. Hg/HgO nos ciclos de carga e descarga 500 e 1000, respectivamente. Na varredura catódica, observou-se um pico de potencial de $0,31 \text{ V}$ nos ciclos de carga e descarga 500 e 1000.

O voltamograma cíclico de CuFe_2O_4 -A é apresentado na Figura 23B. Um pico anódico largo foi observado em $0,40 \text{ V}$ e $0,43 \text{ V}$ vs. Hg/HgO nos ciclos de carga e descarga 500 e 1000. Na varredura catódica, observou-se um pico a $0,28 \text{ V}$ e $0,27 \text{ V}$ nos ciclos de carga e descarga 500 e 1000, respectivamente. O voltamograma cíclico de CuFe_2O_4 -LiBs é apresentado na Figura 23C. Um pico anódico largo foi observado em $0,41 \text{ V}$ e $0,42 \text{ V}$ vs. Hg / HgO em 500 e 1000 ciclos de carga e

descarga, respectivamente. Na varredura catódica, observou-se um pico de 0,30 V nos ciclos de carga e descarga de 500 e 1000.

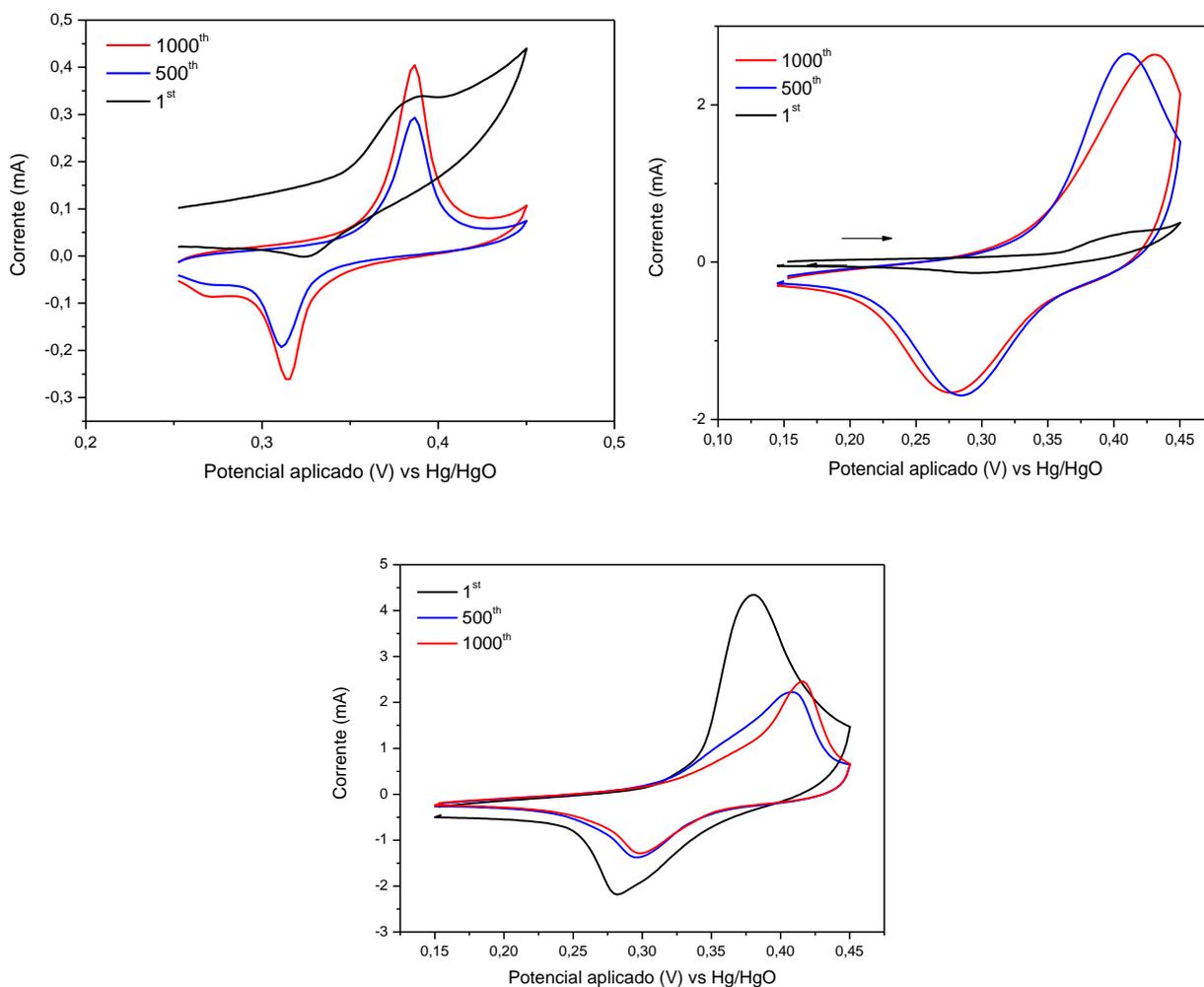


Figura 23. Voltamograma cíclico dos ciclos 1, 500 e 1000 da amostra: $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (A); $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ (B) e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (C) de ambas as amostras em $\text{KOH } 1,0 \text{ molL}^{-1}$, Taxa de varredura 10 mVs^{-1} .

A eficiência de carga (β) foi calculada usando a Equação 31.

$$\beta = Q_{\text{Descarga}}/Q_{\text{Carga}} \quad (31)$$

onde Q_{Descarga} e Q_{Carga} são as cargas nos ciclos de descarregamento e de carregamento do eletrodo.

A eficiência de carga no milésimo ciclo foi de 57% para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 91% para $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e 84,1% para $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LIBs}$. Capacidades específicas de $0,83 \text{ mFg}^{-1}$,

2,6 Fg⁻¹ e 13,6 Fg⁻¹ determinadas com a Equação 32, foram obtidos no milésimo ciclo para Fe₂O₃/Fe₃O₄, CuFe₂O₄-A e CuFe₂O₄-LIBs, respectivamente.

As ferritas dopadas com cobre em comparação com as ferritas não dopadas mostraram melhorias significativas nas propriedades eletroquímicas.

$$C = \frac{Q_{\text{Descarga}}}{m \times \Delta V} \quad (32)$$

Onde C é a capacitância específica (Fg⁻¹), m é massa (g) e ΔV é o intervalo de potencial (Vvs. Hg/HgO).

O perfil voltamétrico da CuFe₂O₄-LIBs é característico de um pseudocapacitor devido à sua boa reversibilidade eletroquímica nos ciclos de carga/descarga (84,1% de eficiência de carga). A CuFe₂O₄-LIBs tem características eletroquímicas promissoras para aplicação em pseudocapacitores.

O mecanismo de descarga (processo catódico) proposto para CuFe₂O₄-A e CuFe₂O₄-LiBs consiste na adsorção de K⁺ em Cu²⁺ Fe₂O₄. Cu²⁺ é reduzido a Cu⁺ durante a adsorção do K⁺, formando KCu⁺Fe₂O₄. O mecanismo de carga (processo anódico) do pseudocapacitor consiste na dessorção de K⁺ de KCu⁺Fe₂O₄ e na oxidação de Cu⁺ a Cu²⁺. Um mecanismo de descarga/carga semelhante foi relatado por Saravanakumar e colaboradores (2017) para CuMn₂O₄. A equação 33 representa o processo de descarga (direção direta) e carga (direção reversa) do pseudocapacitor CuFe₂O₄-A e CuFe₂O₄-LIBs.



O mecanismo de descarga do pseudocapacitor Fe₂O₃/Fe₃O₄ consiste na adsorção de K⁺ na ferrita e na redução de Fe³⁺ para Fe²⁺. Durante a carga, ocorre a dessorção de K⁺, seguida da oxidação de Fe²⁺ para Fe³⁺.

5. Conclusões

No presente estudo, utilizou-se um método de co-precipitação para a síntese de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ a partir de reagentes comerciais e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ a partir de baterias de íon lítio. As estruturas das ferritas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ foram confirmadas por análise DRX e sua composição por EDX e ICP OES. As imagens de MEV revelaram a formação de aglomerados e as imagens de MET demonstraram que as partículas estão na escala nanométrica. Ferritas são materiais de grande importância por causa de suas aplicações multifuncionais. As propriedades fotocatalíticas e pseudocapacitivas das ferritas sintetizadas foram investigadas. As propriedades fotocatalíticas foram analisadas na descoloração do corante AM pelo processo foto Fenton heterogêneo com radiação solar. Determinaram-se as condições ideais de descoloração de AM pelo planejamento experimental. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$, quando aplicada no processo catalítico nas condições de reação ótima, obteve-se a eficiência de descoloração de 96,1% em 45 min. A análise da solução de AM após 105 min de reação foto Fenton heterogêneo detectou a formação de compostos menos tóxicos, como ácido fórmico e ácido acético. Foi observada uma redução de DQO de 32,3%, comprovando que ocorreu a degradação de AM. Assim, o material reciclado a partir de baterias provou ser um catalisador eficaz de descoloração de AM e foi capaz de promover a degradação do mesmo. Com base nas análises de ICP OES, as concentrações de ferro e cobre nas soluções após a catálise estão de acordo com a Resolução CONAMA 397/08. O perfil voltamétrico de CuFe_2O_4 é característico de um pseudocapacitor devido à sua reversibilidade de carga e descarga. A eficiência de carga observada (84,1%) indica boa reversibilidade. A $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ tem características eletroquímicas promissoras para aplicação em pseudocapacitores porque apresenta alta eficiência de carga e reversibilidade em ciclos de carga/descarga.

O mecanismo proposto para a descarga de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-LiB}$ consiste na adsorção de K^+ e na redução de Cu^{2+} para Cu^+ . Durante a carga, a dessorção de K^+ e a oxidação de Cu^+ para Cu^{2+} . Este estudo apresenta uma solução para a reciclagem de baterias de íon lítio através da síntese de ferritas, que são materiais multifuncionais que podem catalisar as reações de descoloração/degradação do corante e podem ser aplicadas

em dispositivos de conversão de energia. Portanto, os resultados deste estudo são de interesse científico, econômico, ambiental e social.

6. Referencias Bibliográficas

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção. Setor Têxtil e de Confecção: Momento Atual e Agenda de Trabalho. Brasília, Distrito Federal, 2016. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 26/07/2017.

AGHAZADEH, M.; KARIMZADEH, I.; GANJALI, M. R. Ethylenediaminetetraacetic acid capped superparamagnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles: A novel preparation method and characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 439, p. 312-319, 2017.

ALEKSIC, M.; KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYNSKA, D.; BOŽIĆ, A. L. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water—The application of zeolite assisted AOPs. **Desalination**, v. 257, n. 1, p. 22-29, 2010.

AMARAL, R.N.P. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores nanoestruturados de TTNT e Ag_3PO_4 ativos no espectro visível**. 2016. 90 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ANANDAN, S.; SELVAMANI, T.; PRASAD, G. G.; ASIRI, A. M. WU, J. J. Magnetic and catalytic properties of inverse spinel CuFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 432, p. 437-443, 2017.

ANTONIO, S. G. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por Reação de Combustão**. 2006. 102f. Tese de Doutorado. Ciências e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual, Araraquara. 2006.

ARAUJO, F.V. da F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L.A.C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**. 29, 11–14, 2006.

ARCANJO, G. S. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ modificado com hidrotalcita e óxido de ferro para a remoção de cor e toxicidade do efluente secundário de uma fábrica têxtil**. 2017. 201f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 2017.

ARIMI, M. M. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.

ASSIS, R. B. D. **Síntese e caracterização de ferrita ni-zn pelo método dos precursores poliméricos calcinada por energia de micro-ondas**. 2013. 117f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2013.

BABAEI, A. A.; KAKAVANDI, B.; RAFIEE, M.; HORMOZI, F. K.; PURKARAM, I.; AHMADI, E.; ESMAEILI, S. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@ C). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2017.

BAI, J. Synthesis and photocatalytic activity of cobalt oxide doped ZnFe₂O₄-Fe₂O₃-ZnO mixed oxides. **Materials Letters**, v. 63, n. 17, p. 1485-1488, 2009.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENEŠ, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3, p. 258-264, 2006.

BARBIERI, E. M. S.; LIMA, E. P. C.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of cobalt from spent Li-ion batteries as β-Co(OH)₂ and the application of Co₃O₄ as a pseudocapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 270, p. 158-165, 2014.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRAGA, B. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 257/99, Data: 30/06/1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25799.html>> Acesso em 16 de agosto de 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 430/11, Data: 13/05/2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 17 Agosto de 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 401/08, Data: 04/11/2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>> Acesso em 22 de Agosto de 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 357/05, Data: 18/03/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acesso em 21 de Fevereiro de 2018.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 397/08, Data: 07/04/2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563> Acesso em 21 de Fevereiro de 2018.

CARMEN, Z.; DANIELA, S. Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. In: **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update**. InTech, 2012.

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

CELANTE, V. G. **Formação e Caracterização de Eletrodepósitos de Cobre, Cobalto-cobre e Multicamadas Cobalto-cobre a Partir de Baterrias Íon-li Exauridas**. 2016. 155f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

CIRFS – International Rayon and Synthetic Fibres Committee World Man-Made Fibers Production. 2017. Disponível em: <<http://www.cirfs.org>> Disponível em: Acesso em: 26/07/2017.

DE SOUZA, M. T. F.; DE ALMEIDA, C. A.; AMBROSIO, E.; SANTOS, L. B.; DE SOUZA FREITAS, T. K. F.; MANHOLER, D. D.; GARCIA, J. C. Extraction and use of *Cereus peruvianus* cactus mucilage in the treatment of textile effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 174-183, 2016.

DEWULF, J.; VORST, G. V.; DENTURCK, K.; LANGENHOVE, H.V.; GHYOOT, W.; TYTGAT, J.; VANDEPUTTE, K. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 54, p. 229-234, 2010.

DEZOTTI, M. (coord.). **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p.

DOM, R.; SUBASRI, R.; RADHA, K.; BORSE, P. H. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. **Solid State Communications**, v. 151, n. 6, p. 470-473, 2011.

DORELLA, G.; MANSUR, M.B. A study of the separation of cobalt from spent ion-Li battery residues. **Journal of Power Sources**. v.170, p. 210-215, 2007.

DOS SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. 206p.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369–2385, 2007.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369–2385, 2007.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247-250, 2003.

DÜKKANCI, M.; GÜNDÜZ, G.; YILMAZ, Y. C.; PRIKHOD'KO, R. V.; STOLYAROVA, I. V. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3, p. 270-278, 2010.

DUTTA, P. K.; PEHKONEN, S. O.; SHARMA, V. K.; RAY, A. K. Photocatalytic oxidation of arsenic (III): evidence of hydroxyl radicals. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 6, p. 1827-1834, 2005.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**. EPA/625/R-98/004, Washington, DC 20460, 1998. 97p.

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

FAUNGNAWAKIJ, K.; SHIMODA, N.; FUKUNAGA, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Crystal structure and surface species of CuFe_2O_4 spinel catalysts in steam reforming of dimethyl ether. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 92, n. 3, p. 341-350, 2009.

FENG, Y.; LIAO, C.; SHIH, K. Copper-promoted circumneutral activation of H_2O_2 by magnetic CuFe_2O_4 spinel nanoparticles: Mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide. ***Chemosphere***, v. 154, p. 573-582, 2016.

FENTON, H.J.H. LXXIII – Oxidação de ácido tartárico na presença de ferro. ***Journal of Chemical Society***. Trans.,65 (1894),pp.899 – 910.

FIEMG - Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais, FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. Belo Horizonte, MG, 2003.

FU, J.R.; ZHENG, J.; FANG, W. J.; CHEN, C.; CHENG, C.; YAN, R. W.; WANG, C. C. Synthesis of porous magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}@ \text{ZnO}$ core-shell heterostructure with superior capability for water treatment. ***Journal Alloys and Compounds***. 650, 463–469,2015.

GAO, B. Y.; YUE, Q. Y.; WANG, Y.; ZHOU, W. Z. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride. ***Journal of Environmental Management***, v. 82, n. 2, p. 167–172, 2007.

GHALY, A.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M. V. V. R.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. ***Journal of Chemical Engineering & Process Technology***, v. 5, n. 1, 2014.

GHOLINEJAD, M.; KARIMI, B.; MANSOURI, F. Synthesis and characterization of magnetic copper ferrite nanoparticles and their catalytic performance in one-pot odorless carbon-sulfur bond formation reactions. **Journal Materials Catalysis A: Chem**, v. 386, p. 20–27, 2014.

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

GLAZE, W. H.; KANG, J. W. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 28, n. 11, p. 1580-1587, 1989.

GOODENOUGH, J. B., PARK, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v.135, n. 4, p.1167–1176, 2013.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, vol. 23, n.1, p.71-78, 2000.

GUIN, D.; BARUWATI, B.; MANORAMA, S.V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe_2O_4 (A = Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 242, p.26-31, 2005.

GUO, X.; CAO, X.; HUANG, G.; TIAN, Q.; SUN, H. Recovery of lithium from the effluent obtained in the process of spent lithium-ion batteries recycling. **Journal of Environmental Management**. v. 198, p. 84-89, 2017.

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

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. (EDS.). **Photocatalytic Semiconductors**. 1. ed. Switzerland: Springer, 2015.

JAFARI, A. J.; KAKAVANDI, B.; KALANTARY, R. R.; GHARIBI, H.; ASADI, A.; AZARI, A.; TAKDASTAN, A. Application of mesoporous magnetic carbon composite for reactive dyes removal: Process optimization using response surface methodology. Korean **Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 10, p. 2878-2890, 2016.

KANAMORI, T.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Recovery of rare metal compounds from nickel-metal hydride battery waste and their application to CH₄ dry reforming catalyst. **Journal of Hazardous Materials**. v.169, p. 240-245, 2009.

KARIMZADEH, I.; AGHAZADEH, M. R.; NOROUZI, P.; DOROUDI, T.; KOLIVAN, P. H. Saccharide-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles (SPIONs) for biomedical applications: an efficient and scalable route for preparation and in situ surface coating through cathodic electrochemical deposition (CED). **Materials Letters**, v. 189, p. 290-294, 2017.

KIM, M. J.; SEO, J. Y.; CHOI, Y. S.; KIM, G. H. Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni–Cd batteries by *Aspergillus* species. **Waste Management**, v. 51, p. 168-173, 2016.

LEE, C. K.; RHEE, K. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**. v.109, p.17-21, 2002.

LELIS, M. DE F.F., FABRIS, J.D., MUSSEL, W. DA N., TAKEUCHI, A.Y. Preparation and characterization of Nickel-and cobalt-doped magnetites. **Materials Research**. v.6, 145–150,2003.

LELIS, M.F.F. **Ferritas dopadas com níquel e cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono**. 2003. 181 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2003.

LELIS, M.F.F.; PORTO, A.O.; GONÇALVES, C.M.; FABRIS, J.D. Cation occupancy sites in synthesis Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mossbauer spectroscopies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 278, p. 263-269, 2004.

LI, L.; ZHAI, L.; ZHANG, X.; LU, J.; CHEN, R.; WU, F.; AMINE, K. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, v. 262, p.380-385, 2014.

LI, N. H.; LO, S. L.; HU, C. Y.; HSIEH, C. H.; CHEN, C. L. Stabilization and phase transformation of CuFe_2O_4 sintered from simulated copper-laden sludge. **Journal of hazardous materials**, v. 190, n. 1, p. 597-603, 2011.

LI, S.; LIN, Y. H.; ZHANG, B. P.; NAN, C. W.; WANG, Y. Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured BiFeO_3 particles. 2009.

LI, S.; WANG, E.; TIAN, C.; MAO, B.; KANG, Z.; LI, Q.; SUN, G. Jingle-bell-shaped ferrite hollow sphere with a noble metal core: Simple synthesis and their magnetic and antibacterial properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 7, p. 1650-1658, 2008.

LI, Z.; LAI, X.; WANG, H.; MAO, D.; XING, .; WANG, D. General synthesis of homogeneous hollow core-shell ferrite microspheres. **Journal of Physical Chemistry**. v.113, p.2792 – 2797, 2009.

LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998.

LINDEN, D.; REDDY, T.B. **HANDBOOK OF BATTERIES**. Capítulo 35.

LITTER, M. I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: **Environmental photochemistry part II**. Springer Berlin Heidelberg, p. 325-366, 2005.

LOFRANO, G.; RIZZO, L.; GRASSI, M.; BELGIORNO, V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 878-883, 2009.

LUADTHONG, C.; KHEMTHONG, P.; NUALPAENG, W.; FAUNGNAWAKIJ, K. Copper ferrite spinel oxide catalysts for palm oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v.525, p. 68-75, 2016.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dye and Pigments**, v. 71, p. 236-244, 2006.

MANIKANDAN, V.; VANITHA, A.; KUMAR, E. R.; CHANDRASEKARAN, J. Effect of In substitution on structural, dielectric and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 432, p. 477-483, 2017.

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando seu reuso**. 2011. 109f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Piauí, Terezina. 2011.

MESQUITA, I.; MATOS, L. C.; DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 237, p. 30-37, 2012.

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

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L.C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK Jr, A.; NASCIMENTO, C. A. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 3, 2009.

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

NBR, ABNT. NBR 9800. **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro**, 1987.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 161, n. 1, p. 87-93, 2003.

NÚÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 647-652, 2007.

ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. J.; GIRARD, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 195-205, 2016.

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

PEREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water research**, v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944 -951, 1992.

RAJPUT, J. K.; ARORA, P.; KAUR, M. CuFe_2O_4 magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 26, p. 229-240, 2015.

RASHAD, M. M.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, M. A.; ISMAIL, L. F. M.; ABDEL-AAL, E. A. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 3, p. 315-323, 2012.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F.; SILVA, A.M. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment international**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2, p. 1551-1559, 2009.

RODRÍGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1, p. 129-135, 2002.

SANTANA, I. L.; MOREIRA, T. F. M.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 38-44, 2017.

SANTANA, I. **Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li exauridas utilizando ácido cítrico como lixiviador e precursor na formação de eletroquímica de $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e química de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e LiCoO_2** . 2016. 87f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

SANTOS, C.P. **Síntese e caracterização de NiFe_2O_4 e efeitos da dopagem na magnetização de saturação**. 2011. 89f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós – Graduação em Ciência em Engenharia de Materiais. São Cristóvão – Sergipe. 2011.

SARAVANAKUMAR, B.; LAKSHMI, S. M.; RAVI, G.; GANESH, V.; SAKUNTHALA, A.; YUVAKKUMAR, R.,. Electrochemical properties of rice-like copper manganese oxide (CuMn_2O_4) nanoparticles for pseudocapacitor applications. **Journal Alloys and Compounds**. 723, 115–122, 2017.

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P.; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: a review. **Fungal Biology Reviews**, v. 30, n. 3, p. 112-133, 2016.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174, p. 277-292, 2015.

SHIFU, C.; WEI, Z.; WEI, L.; HUAYAE, Z.; XIAOLING, Y.; YINGHAO, C. Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ under visible light irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2, p. 1415-1423, 2009.

SINGH, S.; YADAV, B. C.; GUPTA, V. D.; DWIVEDI, P. K. Investigation on effects of surface morphologies on response of LPG sensor based on nanostructured copper ferrite system. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3538-3547, 2012.

SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CENTELHAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. D1-D9, 2006.

SOARES, P.; SOUZA, R.; SOLER, J.; SILVA, T. F.; SOUZA, S. M. G. U.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 450-462, 2017.

SOLMAZ, S. K. A.; BIRGÜL, A.; ÜSTÜN, G. E.; YONAR, T. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. **Coloration Technology**, v. 122, n. 2, p. 102-109, 2006.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 1-16, 2011.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo foto Fenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J. A. Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment. **Procedia Technology**, v. 24, p. 217-223, 2016.

ŠULÁKOVÁ, R.; HRDINA, R.; SOARES, G. M. B. Oxidation of azo textile soluble dyes with hydrogen peroxide in the presence of Cu (II)–chitosan heterogeneous catalysts. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 19-24, 2007.

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

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; NÚÑEZ, L.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Decolorisation and mineralisation of homo-and hetero-bireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions. **Coloration technology**, v. 120, n. 4, p. 188-194, 2004.

USEPA. **Profile of the textile industry**. Environmental Protection Agency, , 1997.

VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P.; JIMÉNEZ-BECERRILL, J.; QUIROZ, O.; PÁEZ, A. I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. **Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 177-182, 2002.

WANG, C. C. Synthesis of porous magnetic Fe₃O₄/Fe@ ZnO core–shell heterostructure with superior capability for water treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 463-469, 2015.

WANG, X.; GAUSTAD, G.; BABBITT, C.W.; RICHA, K. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. **Resources, Conservation and Recycling**. v.83, p. 53-62, 2014.

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

WILLIAM IV, L.; KOSTEDT, I. V.; DRWIEGA, J.; MAZYCK, D. W.; LEE, S. W.; SIGMUND, W.; CHADIK, P. Magnetically agitated photocatalytic reactor for photocatalytic oxidation of aqueous phase organic pollutants. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 20, p. 8052-8056, 2005.

XU, L.; WANG, J. Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123, p. 117-126, 2012.

XU, S.; FENG, D.; SHANGGUAN, W. Preparations and photocatalytic properties of visible-light-active zinc ferrite-doped TiO₂ photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 6, p. 2463-2467, 2009.

YANG, L.; XI, G.; LOU, T.; WANG, X.; WANG, J.; HE, Y. Preparation and magnetic performance of Co_{0.8}Fe_{2.2}O₄ by a sol-gel method using cathode materials of spent Li-ion batteries. **Ceramics International**, v. 42, n.1, p. 1897-1902, 2016.

ZAKIYAH, L. B.; SAION, E.; AL-HADA, N. M.; GHARIBSHAHI, E.; SALEM, A.; SOLTANI, N.; GENE, S. Up-scalable synthesis of size-controlled copper ferrite nanocrystals by thermal treatment method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p.564-569, 2015.

ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5089-5121, 2009.

ZHANG, L.; ZHOU, X.; GUO, X.; SONG, X.; LIU, X. Investigation on the degradation of acid fuchsin induced oxidation by MgFe₂O₄ under microwave irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, n. 1, p. 31-37, 2011.

ZHANG, S.; NIU, H.; CAI, Y.; ZHAO, X.; SHI, Y. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 599-607, 2010.

ZHANG, T.; HE, Y.; WANG, F.; GE, L.; ZHU, X.; LI, H. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques. **Waste management**, v. 34, n. 6, p. 1051-1058, 2014.

ZHANG, Y.; HE, C.; SHARMA, V. K.; LI, X. Z.; TIAN, S.; XIONG, Y. A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation for treatment of acid orange II-containing wastewater. **Separation and purification technology**, v. 80, n. 1, p. 45-51, 2011.

ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, Q.; QU, Z.; YUAN, D.; LIU, S.; CHEN, G. Synthesis, characterization and adsorptive performance of $MgFe_2O_4$ nanospheres for SO_2 removal. **Journal of hazardous materials**, v. 184, n. 1, p. 704-709, 2010.

ZHENG, R.; WANG, W.; DAI, Y.; MA, Q.; LIU, Y.; MU, D.; LI, R.; REN, J.; DAI, C. A closed-loop process for recycling $LiNi_xCo_yMn_{(1-x-y)}O_2$ from mixed cathode materials of lithium-ion batteries. **Green Energy e Environment**. v.2, p. 42-50, 2017.

ZHOU, X.; ELE, W.Z.; LI G.M, ZHANG, X.J.; HUANG, J.W.; ZHU, S.G. Recycling of electrode materials from spent lithium-ion batteries. In: **Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE), 2010 4th International Conference on**. IEEE, 2010.

ZHU, H. Y.; XIAO, L.; JIANG, R.; ZENG, G. M.; LIU, L. Efficient decolorization of azo dye solution by visible light-induced photocatalytic process using SnO_2/ZnO heterojunction immobilized in chitosan matrix. **Chemical engineering journal**, v. 172, n. 2, p. 746-753, 2011.

ANEXO A

Resolução CONAMA 397/2008

PADRÕES	
Parâmetros inorgânicos Valor máximo	
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn