

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

**Ferrita de cobalto reciclada de baterias de íon-Li exauridas
e de rejeitos da mineração de ferro: síntese, caracterização
e suas aplicações**

**Cobalt ferrite recycled from spent Li-ion batteries and iron ore tailings:
synthesis, characterization, and their applications**

Jenifer Rigo Almeida

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2023**

Jenifer Rigo Almeida

Tese 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 Doutora em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

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

Coorientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis

Vitória
2023

Ferrita de cobalto reciclada de baterias de íon-Li exauridas e rejeitos da mineração de ferro: síntese, caracterização e suas aplicações

Jenifer Rigo Almeida

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 24/04/2023 por:

Prof.(a) Dr.(a) Marcos Benedito José Geraldo de Freitas¹
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador(a)

Prof.(a) Dr.(a) Maria de Fátima Fontes Leles¹
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador(a)

Prof.(a) Dr.(a) Denise Rocco de Sena¹
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Thamyres Fernandes Messa Moreira¹
Universidade Estadual Paulista

Prof.(a) Dr.(a) Sandra Aparecida Duarte Ferreira¹
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.(a) Dr.(a) Marta Albuquerque Machado¹
Universidade Federal do Espírito Santo

¹ O documento será assinado eletronicamente em conformidade com as normas prescritas na Portaria Normativa PRPPG/ UFES nº 08/2021.





TESE DE JENIFER RIGO ALMEIDA

Data e Hora de Criação: 25/04/2023 às 09:20:35

Documentos que originaram esse envelope:

- ANEXO C.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- ATA APROVAÇÃO.pdf (Arquivo PDF) - 2 página(s)
- REGISTRO DE JULGAMENTO.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 7a0c07b07229db8dc7ba9bc7f7dfad1879d4e120cda7095a3fc1f4c8f874dde1

[SHA512]: c90f8e0e15e4fca69f6e65f66f9386ff381c1bd4e262c29018f1de6d8ee92aac65c1793971d9b682db126c967332dabd3e38a203b51f0d0b95639342ec10d19e

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - denisesena@ifes.edu.br

Data/Hora: 27/04/2023 - 12:08:48, IP: 200.137.75.113, Geolocalização: [-20.350548, -40.298860]

[SHA256]: ce4bb27072ad3b3269775cb2f235a2a9e99efd18c0aa151d68f3b477950daf50



ASSINADO - fmm.thamyres@gmail.com

Data/Hora: 25/04/2023 - 09:58:54, IP: 189.40.89.9, Geolocalização: [-21.807531, -48.192354]

[SHA256]: 476ec7991f8c9d739fde0ec00cbb6c098ec9a264ba92fb7b06f1401851c042d



ASSINADO - Marcos Benedito Jose Geraldo De Freitas (marcos.freitas@ufes.br)

Data/Hora: 25/04/2023 - 09:48:51, IP: 200.137.65.104, Geolocalização: [-20.275034, -40.303008]

[SHA256]: c114d0d5974cd6d8964e0f65f2367bb45e767bbe0b2525a6cab076f9ceabec3f



ASSINADO - marta.albuquerque@gmail.com

Data/Hora: 26/04/2023 - 13:08:35, IP: 200.137.65.106

[SHA256]: 445ecc102288f57906a9dcb5ea1886460460ed596cf7fa020ec7e891836dde70



ASSINADO - mfflelis@yahoo.com.br

Data/Hora: 25/04/2023 - 09:52:26, IP: 177.97.120.193, Geolocalização: [-20.286668, -40.294809]

[SHA256]: 4ec10270572d2eb5933b9b49da4b7cb49a1c4da153a14cff151ceadb0a747163



ASSINADO - sandraufes@gmail.com

Data/Hora: 25/04/2023 - 10:52:20, IP: 177.26.92.233, Geolocalização: [-20.274615, -40.305436]

[SHA256]: 34a4d9e3c14ee7598d0a9d59776b62ad20505f042c7421392887f9dc1debe292

Histórico de eventos registrados neste envelope

27/04/2023 12:08:48 - Envelope finalizado por denisesena@ifes.edu.br, IP 200.137.75.113

27/04/2023 12:08:48 - Assinatura realizada por denisesena@ifes.edu.br, IP 200.137.75.113

27/04/2023 12:08:41 - Envelope visualizado por denisesena@ifes.edu.br, IP 200.137.75.113

26/04/2023 13:08:35 - Assinatura realizada por marta.albuquerque@gmail.com, IP 200.137.65.106

25/04/2023 10:52:20 - Assinatura realizada por sandraufes@gmail.com, IP 177.26.92.233

25/04/2023 10:52:10 - Envelope visualizado por sandraufes@gmail.com, IP 177.26.92.233

25/04/2023 09:56:54 - Assinatura realizada por fmm.thamyres@gmail.com, IP 189.40.89.9

25/04/2023 09:52:26 - Assinatura realizada por mfflelis@yahoo.com.br, IP 177.97.120.193

25/04/2023 09:48:51 - Assinatura realizada por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.104

25/04/2023 09:46:37 - Envelope registrado na Blockchain por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.104

25/04/2023 09:46:35 - Envelope encaminhado para assinaturas por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.104

25/04/2023 09:20:38 - Envelope criado por marcos.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.104

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

A447f Almeida, Jenifer Rigo, 1993-
Ferrita de cobalto reciclada de baterias de íon-Li exauridas e
de rejeitos da mineração de ferro : síntese, caracterização e suas
aplicações / Jenifer Rigo Almeida. - 2023.
145 f. : il.

Orientador: Marcos Benedito José Geraldo de Freitas.
Coorientador: Maria de Fátima Fontes Lelis.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Química ambiental. 2. Reciclagem de lixo eletrônico. 3.
Compostos de ferro. 4. Corantes. 5. Catálise heterogênea. 6.
Análise eletroquímica. I. Freitas, Marcos Benedito José
Geraldo de. II. Lelis, Maria de Fátima Fontes. III. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

*Aos meus avôs Lacyr e Armando, e à tia Lamir (in memoriam)
que estariam muito orgulhosos dessa minha conquista.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus e à Nossa Senhora, por ter me capacitado e me ajudado a persistir em todos os momentos durante toda a minha vida.

Ao professor orientador Marcos Benedito, pela confiança, dedicação, por acreditar no meu trabalho e pelo apoio no momento mais decisivo da minha carreira, que foi ser professora substituta no IFES de Vitória de 2019 a 2021.

À professora coorientadora Fátima, pela confiança, dedicação, por todo o suporte, orientação, por acreditar no meu trabalho e por ser um exemplo de profissional a ser seguido, cuja admiração vem desde a graduação.

À professora Sandra, por ter acompanhado de perto toda a trajetória durante o mestrado e o doutorado, pelo suporte nas bancas examinadoras, e por ter me estimulado durante todo o curso, a qual também admiro muito.

Às professoras da banca examinadora, a qual fiz questão de ter uma banca com professoras mulheres cientistas: Denise Rocco, pelo apoio e estímulo a olhar para o trabalho com outros olhos; Thamyres, por toda parceria durante o mestrado, por ter aceitado participar desse momento especial e por toda contribuição; e Marta, por ter aceitado participar da defesa da tese e por toda contribuição.

Às minhas amigas da UFES e parceiras para toda a vida: Mayra, Luma e Ana Kelly. Obrigada pela amizade, parceria e ajuda em todos os momentos. Sem vocês eu não teria conseguido. Vocês são essenciais!

Aos amigos de laboratório, Verônica e Fernando, pela parceria, amizade e apoio durante todo esse desafio que passamos; ao pessoal do LabÁguas, por toda ajuda e apoio; ao Edson, por todo o suporte nas medidas e nos experimentos eletroquímicos.

À minha família, meus pais Silvio e Elizabete, minhas irmãs Jéssica e Lorena por todo amor, apoio e compreensão.

Ao Guilherme, meu noivo, por todo amor, apoio, compreensão e paciência.

Aos colegas de trabalho do Colégio Salesiano de Jardim Camburi, em especial a Bárbara, pelo apoio, e à minha equipe do Salão do Vestibular, por todos os momentos de descontração e compreensão durante essa trajetória.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo - LabPetro, pela estrutura física laboratorial cedida para o desenvolvimento desta pesquisa e aos colaboradores envolvidos. Em especial LabÁguas; Laboratório de Eletroquímica Aplicada, pelas medidas eletroquímicas; Laboratório Multiusuário de Instrumentação, pela realização das análises de espectroscopia FTIR (termo de Cooperação nos. 0050.0022844.06.4), e as medidas de DRX (termo de cooperação projeto CT-Infra 01/2007-FINEP Referência 0202/08) e ao Laboratório de Espectrometria Atômica, pelas medidas de ICP OES e FAAS.

Ao LUCCAR (Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins) pelas análises de MEV e MET, em especial ao Flávio por realizar as medidas.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar este trabalho, meu muito obrigada!

“Busquem o suficiente, mais nada. O resto é peso, não alívio, é fardo e não honra”.
Santo Agostinho, Sermão 85, 5.6.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação de tamanho, peso e densidade de energia entre os diferentes tipos de baterias	27
Figura 2. Esquema do processo eletroquímico de uma célula de bateria de íon-Li.....	29
Figura 3. Estrutura de uma célula (a) cilíndrica e (b) prismática de bateria de íon-Lítio e seus respectivos (c) cortes transversais.....	30
Figura 4. Principais componentes de uma bateria de íon-Li.....	32
Figura 5. Localização da Barragem de Candongas e dique utilizado para armazenar o rejeito do desastre de Mariana	39
Figura 6. Os 12 princípios da Química Verde	40
Figura 7. Estrutura cristalina da ferrita de espinélio com as respectivas posições relativas de cada íon na estrutura espinélio e intervalos tetraédrico e octaédrico	45
Figura 8. Evolução do número de publicações ao longo do tempo (1996 a 2022) sobre ferritas de cobalto.....	47
Figura 9. Estrutura cristalina da ferrita de cobalto na versão (a) modelo bola e bastão e (b) modelo poliédrico.....	48
Figura 10. Esquema simplificado da síntese de óxidos nano cristalinos pelo método sol-gel	53
Figura 11. Diferentes tipos de POAs para degradação de corantes em soluções aquosas homogêneas e heterogêneas	55
Figura 12. Diagrama esquemático ilustrando o princípio da fotocatalise com o uso de um fotocatalisador heterogêneo	61
Figura 13. Contagem de registros de publicações por ano de publicação referente à pesquisa das palavras “cobalt ferrite”, “CoFe ₂ O ₄ ” e “electrochemical sensor” na base de dados <i>Web of Science</i>	66
Figura 14. Etapas do pré-tratamento da amostra de bateria de íon-Li polímero para obtenção do pó do material ativo do cátodo em condições adequadas para uso	70
Figura 15. Imagem do rejeito de mineração nas principais etapas do pré-tratamento.....	71
Figura 16. Quarteamento da amostra de rejeito de mineração para obtenção da amostra em condições adequadas para uso	72
Figura 17. Esquema do procedimento de síntese por sol-gel empregado na síntese da ferrita reciclada	77
Figura 18. Representações da (a) molécula do corante azul de metileno e do (b) espectro UV do corante azul de metileno	80
Figura 19. Representação do procedimento experimental de fotocatalise realizado sob radiação solar.	82
Figura 20. Etapas do procedimento de separação da areia	86
Figura 21. Processo de separação das frações silte e argila	86
Figura 22. Evolução do processo de separação das frações silte e argila.....	87
Figura 23. Composição do RMF em suas frações areia, silte e argila em termos de porcentagem	87
Figura 24. Diferença na coloração do rejeito e suas frações.....	88

Figura 25. Difratoograma de raios-X do material ativo do cátodo utilizado de uma bateria de notebook	90
Figura 26. Difratoograma de raios X para o rejeito da mineração de ferro	91
Figura 27. (a) Difratoograma de raios-x da (a) ferrita CoFe_2O_4 -reciclada e (b) apresentação do material como magnético ao ímã de mão.....	94
Figura 28. Micrografias por MEV da ferrita CoFe_2O_4 -reciclada em diferentes ampliações (a, b) 2.000 vezes; (c,d) 7.500 vezes	95
Figura 29. Micrografias por MET da ferrita CoFe_2O_4 -reciclada em diferentes ampliações: (a) 2 micrômetros; (b, c) 0,5 micrômetros; (d) 200 nanômetros	97
Figura 30. MEV com análise de EDX para a ferrita CoFe_2O_4 -reciclada: (a) micrografia, (b) espectro de mapeamento completo; (c) mapeamento do Al, (d) mapeamento do Co; (e) mapeamento do Fe; (f) mapeamento do O e (g) gráfico do espectro de EDX.	98
Figura 31. Representações gráficas da (a) sequência espectral UV de diminuição do grupo cromóforo em 665 nm nos tempos 0, 15, 30, 45, 60 e 75 min; e (b) sequência espectral UV de diminuição do grupo cromóforo em 665 nm após 75 min.....	102
Figura 32. Mecanismo plausível para a decomposição do corante azul de metileno.	104
Figura 33. Eficiências de descoloração dos sistemas I, II, III, e IV nos tempos decorridos de 0, 15, 30, 45, 60 e 75 min	105
Figura 34. Ilustração real do processo do início ao fim da descoloração do corante azul de metileno nas condições experimentais utilizadas no trabalho	106
Figura 35. Representação dos gráficos do estudo cinético de (a) pseudo primeira ordem e (b) pseudo segunda ordem <i>versus</i> tempo da descoloração do corante AM nos 4 diferentes sistemas avaliados	112
Figura 36. Espectro infravermelho da CoFe_2O_4 -reciclada (a) antes e (b) depois da fotocatalise; (c) espectro IV do corante azul de metileno e (d) fórmula molecular do corante azul de metileno.	115
Figura 37. Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura na faixa de potencial de -2,0 a 2,0 V em KOH 1,0 mol L ⁻¹ utilizando ETMCoFe ₂ O ₄ -reciclada	117
Figura 38. Gráfico da corrente de pico <i>versus</i> a raiz quadrada da taxa de varredura para ETMCoFe ₂ O ₄ -reciclada.....	118
Figura 39. Voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho modificado com CoFe_2O_4 -reciclada em tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ a pH 6,6 e velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	120
Figura 40. Voltamogramas cíclicos do ETMCoFe ₂ O ₄ -reciclada avaliado como sensor eletroquímico na presença de ácido ascórbico em diferentes concentrações em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ a pH 6,6 e velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	121
Figura 41. Curva de calibração amperométrica da resposta elétrica <i>versus</i> concentração de ácido ascórbico do ETMCoFe ₂ O ₄ -reciclada avaliado como sensor eletroquímico	122
Figura 42. Voltametrias cíclicas comparativas dos sistemas sem adição de ácido ascórbico (branco) e com adição de 3,0 mL de ácido ascórbico 0,1 mol.L ⁻¹	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de baterias primárias e secundárias mais comuns.....	26
Tabela 2. Os 12 princípios da Química Verde e a descrição das suas características	41
Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese de nanopartículas de ferrita espinélio	50
Tabela 4. Aplicação dos diferentes tipos de POAs nos principais poluentes e suas respectivas vantagens e desvantagens	56
Tabela 5. Especificações da amostra de bateria utilizada no trabalho.	69
Tabela 6. Parâmetros e condições operacionais empregadas na análise por ICP OES.	79
Tabela 7. Composição química dos materiais reciclados de MAC e RMF determinados por ICP OES e FAAS*	92
Tabela 8. Composição química dos elementos determinados por ICP OES na ferrita de cobalto reciclada sintetizada por sol-gel	99
Tabela 9. Porcentagem média de eficiência de descoloração do corante azul de metileno utilizando CoFe_2O_4 –reciclada como catalisador sob radiação solar.	105
Tabela 10. Comparação das características de materiais sintetizados por diferentes fontes de reagentes a base de Fe e/ou Co reciclados e/ou comerciais e seus respectivos métodos aplicados na fotocatalise para descoloração de corantes.	109
Tabela 11. Resultados do estudo cinético de constante de velocidade (k), coeficiente de determinação (R^2) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) da ferrita aplicada à fotocatalise por reações foto-Fenton Heterogêneo para os ajustes de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.	111
Tabela 12. Concentração dos elementos químicos determinados por ICP OES na solução final da catálise depois da reação de descoloração	116
Tabela 13. Concentração molar de ácido ascórbico padrão utilizadas no teste da CoFe_2O_4 –reciclada como sensor eletroquímico.	121

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	29
Equação 2	29
Equação 3	29
Equação 4	55
Equação 5	57
Equação 6	57
Equação 7	57
Equação 8	57
Equação 9	58
Equação 10	58
Equação 11	58
Equação 12	58
Equação 13	59
Equação 14	59
Equação 15	59
Equação 16	62
Equação 17	74
Equação 18	85
Equação 19	85
Equação 20	94
Equação 21	103
Equação 22	103
Equação 23	103
Equação 24	103
Equação 25	103
Equação 26	103
Equação 27	105
Equação 28	111
Equação 29	111
Equação 30	111
Equação 31	113
Equação 32	113
Equação 33	114
Equação 34	117
Equação 35	117
Equação 36	118
Equação 37	122

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de metileno
ANATEL	Agência Nacional de Telecomunicações
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	<i>Energy-dispersive spectroscopy</i> , do português: Espectroscopia de energia dispersiva
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FAAS	Espectrometria de absorção atômica
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
IOT	<i>Iron Ore Tailing</i> , do português: Rejeito da mineração de ferro
IUV	Índice de irradiação ultravioleta
IV	Espectro infravermelho
IYBSSD	Ano Internacional das Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável
LiB	Bateria de íon-Lítio ou íon-Li, do inglês <i>Lithium-ion Battery</i>
LiBs	Baterias de íon-Lítio ou íon-Li, do inglês <i>Lithium-ion Batteries</i>
LME	<i>London Metal Exchange</i>
MAC	Material ativo do cátodo
MB	<i>Methylene blue</i> , do português: Azul de metileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
Ni-Cd	Bateria de níquel-cádmio
Ni-MH	Bateria de níquel-hidreto metálico
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA	Processos Oxidativos Avançados
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVDF-HFP	Fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno
RMF	Rejeito de mineração de ferro
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> , do português: Microscopia eletrônica de varredura
TBZ	Tiabendazol
UV	Ultravioleta
VE	Veículos elétricos

RESUMO

O objetivo desse trabalho é desenvolver soluções para dois possíveis impactos ambientais associados as baterias de íon-Li (LiBs) exauridas e ao rejeito da mineração de ferro (RMF) proveniente do acidente ambiental de Mariana (Minas Gerais, Brasil). A caracterização química dos materiais de partida (resíduos das baterias de íon-Li e rejeito) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica (FAAS) mostrou um potencial reciclável de $45,22 \pm 0,22$ % (m/m) de cobalto na LiB e $14,9 \pm 1,5$ % (m/m) de ferro no rejeito bruto da mineração. A partir do Co e Fe reciclados são produzidas ferritas de cobalto (CoFe_2O_4 -reciclada) pelo método sol-gel, que foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX). O tamanho médio de cristalito determinado pela Equação de Scherrer foi de 54,4 nm. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a formação de grandes aglomerados cristalinos quase homogêneos. A espectroscopia por energia dispersiva (EDX) fez o mapeamento elementar e mostrou porcentagem em massa de $5,65 \pm 0,18$ % (m/m) de Co e $13,46 \pm 0,38$ % (m/m) de Fe. As ferritas de Co são aplicadas como catalisador em reações do tipo foto Fenton heterogêneas utilizando radiação solar para a descoloração do corante azul de metileno (AM) e como sensor eletroquímico de ácido ascórbico. Para as reações heterogêneas do tipo de foto-Fenton solar, foram utilizados 20,0 mg de catalisador, $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e 50,0 mL de solução corante AM $30,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH 3,0 sob radiação solar. A CoFe_2O_4 -reciclada mostrou ser um catalisador eficiente para a descoloração do corante azul de metileno, obtendo-se eficiência de descoloração de 95,04% em apenas 75 minutos. A cinética de reação de pseudo primeira ordem foi ajustada com constante de velocidade de $4,0560 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,9909. A solução de descarte final após a catálise apresentou-se apropriada para o descarte em relação aos parâmetros inorgânicos avaliados. Visto que os elementos de Al, Co e Li não oferecem riscos e o ferro permaneceu abaixo do limite de quantificação, Mn, Ni e Zn, que são elementos regulamentados, não foram detectados na solução final. O uso da radiação solar durante o procedimento experimental promoveu economia energética. A CoFe_2O_4 -reciclada apresentou excelente desempenho eletroquímico. Seu uso como sensor eletroquímico com eletrodo de trabalho modificado mostrou um pico anódico em 0,509 V para a oxidação do ácido ascórbico (AA) a ácido dehidroascórbico, apresentando uma correlação linear excelente entre a concentração de AA e a corrente, com um coeficiente de 0,9987. Esse material reciclado demonstrou eficiência em duas diferentes aplicações: na remediação de problemas ambientais, como o descarte de efluentes têxteis, e no uso como sensor eletroquímico.

Palavras-chave: Química ambiental; Reciclagem de lixo eletrônico; Compostos de ferro; Corantes; Catálise heterogênea; Análise eletroquímica.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop solutions for two possible environmental impacts associated with spent Li-ion batteries (LiBs) and reject from iron ore tailing (IOT) from the Mariana environmental accident (Minas Gerais, Brazil). The chemical characterization of starting materials (waste from active cathode material and reject) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) showed a recyclable potential of 45.22 ± 0.22 % (w/w) cobalt in LiB and 14.9 ± 1.5 % (w/w) iron in the raw reject from mining. Cobalt ferrites (CoFe_2O_4 -recycled) were produced from recycled Co and Fe by the sol-gel method, which was characterized by X-ray diffraction (XRD). The average crystallite size determined by the Scherrer Equation was 54.4 nm. Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed the formation of almost homogeneous large crystalline agglomerates. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) performed elemental mapping and showed a mass percentage of 5.65 ± 0.18 % (w/w) Co and 13.46 ± 0.38 % (w/w) Fe. Co ferrites were applied as catalysts in heterogeneous photo Fenton-type reactions using solar radiation for methylene blue (MB) dye discoloration and as an electrochemical sensor for ascorbic acid. For solar photo-Fenton heterogeneous reactions, 20.0 mg of catalyst, $0.03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, and 50.0 mL of 30.0 mg.L^{-1} MB dye solution at pH 3.0 were used under solar radiation. CoFe_2O_4 -recycled proved to be an efficient catalyst for methylene blue dye discoloration, with a discoloration efficiency of 95.04 % in just 75 minutes. The pseudo-first-order reaction kinetics were adjusted with a velocity constant of $4.0560 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and a correlation coefficient of 0.9909. The final disposal solution after catalysis was appropriate for disposal regarding the evaluated inorganic parameters. Since the elements of Al, Co, and Li pose no risks and iron remained below the limit of quantification, Mn, Ni, and Zn, which are regulated elements, were not detected in the final solution. The use of solar radiation during the experimental procedure promoted energy savings. CoFe_2O_4 -recycled presented excellent electrochemical performance. Its use as an electrochemical sensor with a modified working electrode showed an anodic peak at 0.509 V for the oxidation of ascorbic acid (AA) to dehydroascorbic acid, showing an excellent linear correlation between the AA concentration and the current, with a coefficient of 0.9987. This recycled material demonstrated efficiency in two different applications: in the remediation of environmental problems, such as the disposal of textile effluents, and in the use as an electrochemical sensor.

Keywords: Environmental chemistry; Electronic waste - recycling; Iron compounds; Colorings matter; Heterogeneous catalyses; Electrochemical analysis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	BATERIAS.....	24
2.1.1	Composição das baterias	25
2.1.2	Classificação das baterias	25
2.2	BATERIAS DE ÍON-LÍTIO	28
2.2.1	Funcionamento da bateria de íon-Lítio	28
2.2.2	Estrutura e componentes da bateria de íon-Li.....	30
2.2.2.1	Separador	32
2.2.2.2	Eletrólito	33
2.2.3	Material ativo do cátodo	33
2.3	RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO EXAURIDAS	35
2.3.1	Rota mineral.....	36
2.3.2	Rota pirometalúrgica	36
2.3.3	Rota hidrometalúrgica	36
2.4	REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO	38
2.5	QUÍMICA VERDE E A RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS	40
2.6	FERRITAS.....	45
2.6.1	Ferrita de cobalto	47
2.7	MÉTODOS DE SÍNTESE DE FERRITAS	49
2.7.1	Método sol-gel.....	51
2.8	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	54
2.8.1	Sistema Fenton	57
2.8.2	Sistema foto-Fenton.....	59
2.8.3	Sistema foto-Fenton heterogêneo	60
2.9	APLICAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES FOTO-FENTON PARA A REDUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	63
2.10	APLICAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO.....	65
3	OBJETIVOS.....	68
3.1	Objetivos gerais	68
3.2	Objetivos específicos	68
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
4.1	Preparo da amostra de bateria de íon-Li	69
4.1.1	Coleta e triagem da bateria.....	69
4.1.2	Pré-tratamento da amostra de bateria de íon-Li.....	69
4.2	Preparo da amostra de rejeito da mineração de ferro.....	71

4.2.1	Coleta e pré-tratamento da amostra	71
4.3	Caracterização dos materiais reciclados (MAC e RMF)	73
4.3.1	Caracterização específica do rejeito da mineração de ferro (RMF)	73
4.3.1.1	Análise granulométrica do rejeito da mineração de ferro	73
a)	Fração areia	73
b)	Fração silte e argila	73
c)	Fração argila	74
4.3.1.2	Classificação textural do rejeito da mineração de ferro	74
4.3.1.3	Determinação do teor matéria orgânica do rejeito da mineração de ferro	74
4.3.2	Caracterização dos materiais reciclados por DRX, ICP OES e FAAS	75
4.4	Lixiviação ácida dos materiais reciclados	76
4.4.1	Lixiviação ácida do MAC	76
4.4.2	Lixiviação ácida do RMF	76
4.5	Síntese da ferrita de cobalto reciclada pelo método sol-gel	76
4.6	Caracterização da CoFe_2O_4-reciclada por DRX, MEV, MET, EDX, ICP OES e FTIR	78
4.7	Propriedade fotocatalítica da CoFe_2O_4-reciclada como catalisador na descoloração do corante azul de metileno	80
4.8	Propriedades eletroquímicas da CoFe_2O_4-reciclada como sensor eletroquímico	83
4.8.1	Preparo do eletrodo modificado pela CoFe_2O_4 -reciclada	83
4.8.2	Medidas de voltametria cíclica de varredura potenciostática	83
4.8.3	Sensor eletroquímico baseado em CoFe_2O_4 -reciclada	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	Pré-tratamento e caracterização específica da amostra de rejeito da mineração de ferro	85
5.1.1	Análise granulométrica	85
5.1.2	Classificação textural	88
5.1.3	Determinação do teor matéria orgânica	89
5.2	Caracterização dos materiais reciclados	90
5.2.1	Caracterização cristalina por DRX	90
5.2.1.1	Material ativo do cátodo de LiBs	90
5.2.1.2	Rejeito da mineração de ferro	91
5.3	Caracterização da CoFe_2O_4-reciclada por DRX, MEV, EDX, MET e ICP OES	93
5.3.1	Caracterização cristalina da CoFe_2O_4 -reciclada por DRX	93
5.3.2	Caracterização morfológica da CoFe_2O_4 -reciclada por MEV e MET	95
5.3.3	Caracterização química da CoFe_2O_4 -reciclada por EDX e ICP OES	98
5.3.3.1	Espectroscopia por energia dispersiva (EDX)	98
5.3.3.2	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	99
5.4	Propriedade fotocatalítica da CoFe_2O_4-reciclada como catalisador na descoloração do corante azul de metileno e suas caracterizações	101
5.4.1	Descoloração do corante azul de metileno por processo foto-Fenton solar.	101
5.4.1.1	Estudo da eficiência de descoloração de AM usando CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador no processo foto Fenton solar	105
5.4.1.2	Estudo cinético da descoloração de AM usando CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador no processo foto Fenton solar	111
5.4.2	Caracterização da CoFe_2O_4 -reciclada antes e depois da fotocatalise por FTIR	114
5.4.3	Caracterização da solução final de descoloração depois da catálise por ICP OES.	116
5.5	Propriedade eletroquímica da CoFe_2O_4-reciclada	117

5.5.1	Voltametria cíclica da CoFe_2O_4 -reciclada	117
5.5.2	Sensor eletroquímico baseado em CoFe_2O_4 -reciclada	120
6	CONCLUSÃO	124
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
	ANEXOS	144
	ANEXO A: PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO COMO AUTORA	144
	ANEXO B: PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO COMO COAUTORA	145

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A necessidade da utilização de dispositivos eficientes de armazenamento de energia para atender a demanda de expansão tecnológica mundial ocasionou o aumento do uso de acumuladores de energia, como as baterias. Nas últimas décadas, as exigências sobre o funcionamento das baterias aumentaram rapidamente em todo o mundo. Devido ao seu bom desempenho e boa capacidade de armazenar energia em comparação com as outras baterias, as baterias de íon-Lítio (LiBs) se tornaram uma fonte de energia poderosa, popular e dominante no mercado (LEAL *et al.*, 2022).

As LiBs são dispositivos de armazenamento de energia elétrica que apresentam alta densidade de energia ($200\text{-}250 \text{ W.h.kg}^{-1}$), alta voltagem, longos ciclos de carga e descarga (mais de 1.000), ausência de efeito de memória, baixa taxa de autodescarga (2-8 %). Além disso, são menores e mais leves que as demais baterias secundárias comercializadas, como as de níquel-cádmio (NiCd) e níquel-hidreto metálico (Ni-MH) (SANTHOSH; NAYAKA, 2021). Por isso, são amplamente empregadas em dispositivos eletrônicos, como celulares, computadores, tablets, baterias externas, e atualmente, o seu uso em veículos elétricos (VEs) têm se mostrado eficiente e promissor, uma vez que estão provando ser uma alternativa viável e ambientalmente favorável aos veículos movidos a motores de combustão interna (COMELLO; GLENK; REICHELSTEIN, 2021).

O avanço tecnológico trouxe diversos benefícios para a sociedade humana, no entanto, também tem causado altos impactos ambientais associados ao descarte inadequado de baterias usadas e ao consumo excessivo de recursos naturais (ALMEIDA *et al.*, 2019; LEAL *et al.*, 2022). Uma LiB não é mais considerada adequada para uso quando atinge o fim de sua vida útil (“*end-of-life*”) tornando-se uma LiB exaurida. Na indústria automotiva, por exemplo, isso ocorre quando a LiB produz energia abaixo de 80 % de sua capacidade nominal. Analogamente, isso também acontece com os telefones celulares e *notebooks*, que são os dispositivos eletrônicos mais populares e os mais substituídos entre os usuários com o passar dos anos (SHAHJALAL *et al.*, 2022).

Segundo o *Statista*, em 2021, o mundo atingiu o número de 8,6 bilhões de assinaturas móveis (celulares *smartphones*). Com uma população global de 7,8

bilhões em 2021, o número de assinaturas de *smartphones* agora excede significativamente o número de pessoas no planeta (STATISTA, 2022). No Brasil, segundo o Infográfico setorial de telecomunicações da ANATEL de dezembro de 2021, atingiu-se 253,3 milhões de linhas telefônicas móveis. Considerando que a população brasileira em 2021 era de 214,3 milhões de pessoas e hipoteticamente que cada uma dessas pessoas tivesse pelo menos um celular, temos mais celulares que pessoas no Brasil (ANATEL, 2021). Em relação aos *notebooks* a quantidade também é significativa. Em 2021, aproximadamente 342 milhões de unidades foram vendidas em todo o mundo (STATISTA, 2023). Dessa forma, com o desgaste das baterias de todos os smartphones e notebooks do mundo em 2021, temos que cerca de 8,9 bilhões de baterias tornar-se-ão LiBs exauridas no futuro.

As baterias de íon-Lítio são formadas por células que empregam compostos de intercalação e desintercalação de lítio entre os eletrodos positivo (cátodo) e negativo (ânodo). O eletrodo positivo pode apresentar o óxido de cobalto litiado, LiCoO_2 como composto do material ativo do cátodo (MAC), aderido a uma folha de alumínio (coletor de corrente). O eletrodo negativo é formado tipicamente por carbono grafite fixado a uma folha coletora de corrente de cobre (BEARD, 2019). Os solventes são compostos orgânicos contendo fluoreto de lítio. Na busca por melhorar o desempenho energético e diminuir o custo de produção das baterias de íon-Li, metais como: Ni, Mn e Zn e outros (Cu, Al, Mg e Ga) são utilizados pela indústria na formação de óxidos mistos de lítio em substituição ao cobalto. Dados da *London Metal Exchange* de março de 2023 mostraram que o preço da tonelada de cobalto é cerca de 2 vezes mais caro que o Ni (US\$ 23.199,00), 4 vezes mais que o Cu (US\$ 9.001,00), 12 vezes mais que o Zn (US\$ 2.932,00) e 15 vezes mais que o Al (US\$ 2.386,00) (LME, 2023).

Dessa forma, LiBs exauridas são consideradas resíduos sólidos com alto valor agregado devido à presença de metais (principalmente Co, Ni, Li, Al Cu e Mn) e solventes orgânicos em sua composição (ALMEIDA *et al.*, 2019). Os metais presentes nas LiBs são economicamente valiosos, que em sua maioria são extraídos de reservas naturais não-renováveis, que em algum momento se esgotarão. No caso, o cobalto é mais preocupante, pois a maioria das reservas de cobalto estão localizadas em países politicamente instáveis, como a República Democrática do Congo, cuja extração está relacionada a uma série de questões éticas e sociais, incluindo o trabalho infantil (LEAL *et al.*, 2022).

O descarte inadequado desse material pode ocasionar a contaminação do meio ambiente e sua acumulação no corpo humano. Esses metais quando absorvidos pelo corpo humano podem causar problemas de saúde, como é o caso do Co e Ni, que são conhecidos por serem cancerígenos e mutagênicos (CHAGNES; POSPIECH, 2013). Portanto, considerando aspectos econômicos, sociais e ambientais, é de extrema importância realizar a reciclagem das baterias de íon-lítio.

Um outro problema de grande importância ambiental, social, científica, e econômica é o acúmulo de rejeitos de minério de ferro (RMF) em barragens. O Brasil é o segundo maior gerador de RMF no mundo (CARMIGNANO *et al.*, 2021). As barragens de rejeitos de mineração são amplamente utilizadas como estratégia para lidar com os resíduos gerados pela atividade mineradora em todo o mundo (LOTTERMOSER, 2007). No entanto, apesar de seu uso global, as barragens de rejeitos são conhecidas por apresentar um potencial de risco ambiental grave quando ocorrem falhas (KOSSOFF *et al.*, 2014). Em 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem de rejeitos da mineração de Fundão, localizada em Mariana (Minas Gerais, Brasil), liberou mais de 30 milhões de m³ de rejeitos do beneficiamento de minério de ferro no meio ambiente. Esse evento resultou em graves danos ambientais na bacia hidrográfica do Rio Doce, causando a morte de 19 pessoas, três desaparecidos e o pior dano ambiental já registrado na história do Brasil. Além disso, o impacto do rompimento da barragem de rejeitos sobre a fauna e a flora da região também foi severo. Parte desse material foi retida pela usina hidrelétrica de Candonga e armazenada em diques na Fazenda Floresta para minimizar danos adicionais (FIGUEIREDO *et al.*, 2020).

O minério de ferro brasileiro possui tipicamente em sua composição a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apresentando também magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a siderita (FeCO_3), que representam uma quantidade significativa de ferro, e outros minerais como a sílica (SiO_2); caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), alumina (Al_2O_3) e a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A presença de ferro nos RMFs representam um potencial para reciclagem na forma de ferritas (CARMIGNANO *et al.*, 2021).

Ferritas são compostos magnéticos de ferro com estruturas cristalinas de espinélio e composição química variada do tipo MFe_2O_4 onde M é um íon metálico divalente ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Cu}$ e Zn , etc.). Apresentam grande potencial para serem utilizadas em diversas aplicações tecnológicas (CHAIBAKHSH; MORADI-

SHOEILI, 2019), como por exemplo: remoção de boro (OLADIPO; GAZI, 2016) e fosfato (JUNG; LEE; LEE, 2017) de águas residuais, atividades catalíticas (MENG *et al.*, 2020; PI *et al.*, 2020), sensores de gás e umidade (SHAH; KOTNALA, 2012; ZAFAR *et al.*, 2016), em ressonância magnética (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013), sistemas de armazenamento de dados, absorção de micro-ondas (MATHEW; JUANG, 2007), transporte de petróleo (PROVETI *et al.*, 2015), aplicações biomédicas (ŽALNĖRAVIČIUS *et al.*, 2016).

As ferritas dopadas com metais de transição são materiais que apresentam multifuncionalidade quanto à sua aplicação após a reciclagem, principalmente como pseudocapacitores e catalisadores em fotodegradação, na qual têm a vantagem de serem removíveis por um ímã permanente e reutilizados (MORAIS *et al.*, 2020; MOURA *et al.*, 2017). Destaca-se a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), um material magnético rígido bem conhecido, com coercividade e magnetização de saturação relativamente altas (XI; XU; YAO, 2015)

Com o aumento da preocupação da sociedade com o uso e descarte inadequado de produtos devido à degradação do meio ambiente (MOSSALI *et al.*, 2020; ZHAN *et al.*, 2020), a utilização de resíduos sólidos e de rejeitos para a reciclagem e reutilização como matéria-prima para a produção de novos materiais tem sido alvo de nossos estudos. Correlacionando o uso de metodologias ambientalmente favoráveis e a busca por alternativas robustas para a reciclagem, algumas opções emergentes têm sido aplicadas visando a produção de novos materiais a partir dos metais reciclados de LiBs exauridas. Santana *et al.* (2017), reciclaram Co e Li do MAC para a síntese de uma mistura Co_3O_4 e LiCoO_2 por uma rota química verde usando ácido cítrico na lixiviação. Moura *et al.* (2017), utilizaram o Co reciclado do MAC para a síntese química de ferritas de cobalto com aplicação na fotocatálise do corante azul de metileno presente em efluentes da indústria têxtil. Ferreira (2019) realizou a verificação da eficiência do material reciclado de CoFe_2O_4 na degradação do fungicida tiabendazol (TBZ), que é empregado no tratamento químico de lavagem pós-colheita do fruto do mamoeiro. Rocha *et al.* (2019), reciclaram o Cu proveniente do ânodo da bateria para a síntese de ferrita de cobre (CuFe_2O_4) e obtiveram aplicação eficiente além da descoloração de corante, como na formação de eletrodo com características eletroquímicas favoráveis para pseudocapacitores. Pegoretti *et al.* (2019), realizaram a síntese térmica de óxido de cobalto litiado de alta temperatura (HT-LiCoO_2) a partir

de Co(OH)_2 reciclado de LiBs exauridas e avaliaram a eficiência do material reciclado como eletrocatalisador para a reação de despendimento de oxigênio e aplicabilidade como um promissor material catódico (FERREIRA, 2018; MOURA *et al.*, 2017; PEGORETTI *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2019; SANTANA *et al.*, 2017).

O propósito deste trabalho é promover a sustentabilidade nos âmbitos social, econômico e ambiental, por meio da reciclagem e reutilização do material reciclado em novas aplicações. Para isso, utilizou-se o material ativo do cátodo de baterias de íon-Li exauridas (resíduo sólido) como fonte de cobalto, e o rejeito de minério de ferro proveniente do rompimento da barragem de Fundão como fonte de ferro. A partir desses materiais reciclados, foram sintetizadas ferritas de cobalto através do processo sol-gel. Este material foi utilizado em duas aplicações: como fotocatalisador para redução de compostos orgânicos em efluentes, por meio de processos oxidativos avançados (POA), utilizando a radiação solar, e como sensor eletroquímico não enzimático do ácido ascórbico, por meio de análises de voltametria cíclica. Ao realizar este trabalho estamos contribuindo para a promoção da sustentabilidade e redução do impacto ambiental desses resíduos, além de oferecer novas possibilidades de reutilização para materiais que antes seriam descartados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BATERIAS

Ao longo da história, o ser humano sempre procurou maneiras de produzir energia para suas atividades. Hoje em dia, a mobilidade é um aspecto fundamental da tecnologia da informação e telecomunicações. Para funcionar, os dispositivos móveis precisam de energia. As baterias são amplamente utilizadas e são comuns em dispositivos móveis e outros equipamentos que exigem mobilidade. Por isso, são essenciais para o nosso cotidiano e para o avanço da tecnologia. As baterias estão em constante evolução, com pesquisas em busca de novas formas de armazenamento de energia mais eficientes e sustentáveis (BEARD, 2019).

As baterias convertem energia química em elétrica por meio de reações eletroquímicas de oxidação-redução (redox) em que ocorre a troca de elétrons em uma célula eletroquímica. Existem dois tipos principais de células eletroquímicas: as galvânicas (ou voltaicas) e as eletrolíticas. As células galvânicas armazenam energia elétrica e operam espontaneamente. As células eletrolíticas requerem uma fonte externa de energia elétrica para funcionar. A reação de descarga em uma célula galvânica é uma reação espontânea, enquanto a operação de uma célula eletrolítica requer uma fonte de energia externa para a condução da reação (não-espontânea). (SKOOG *et al.*, 2014).

A transferência de elétrons nas reações redox pode muitas vezes ser conduzida em uma célula eletroquímica, também chamada de pilha eletroquímica, que consiste em unidade básica capaz de fornecer uma fonte de energia elétrica por conversão direta de energia química, na qual o agente oxidante e o agente redutor estão fisicamente separados um do outro (SKOOG *et al.*, 2014). As baterias consistem em uma ou mais destas células galvânicas (ou pilhas galvânicas) ligadas em série ou em paralelo, ou em ambos, dependendo da tensão desejada e da capacidade de produção. É muito comum ocorrer a confusão entre os conceitos de pilha e bateria. Assim, a diferença entre pilhas e baterias está no fato de que uma bateria é formada por um conjunto de pilhas. E a pilha é uma unidade básica de reação de transferência de elétrons (BEARD, 2019).

2.1.1 Composição das baterias

A célula ou pilha, que compõe a bateria, é constituída, basicamente, por três componentes principais, o ânodo, o cátodo e o eletrólito que devem permitir o transporte de íons. O ânodo (eletrodo negativo) é o eletrodo que perde elétrons para o circuito externo e é oxidado durante a reação eletroquímica; deve apresentar eficiência como agente redutor, boa condutividade, estabilidade, facilidade de fabricação e baixo custo. O cátodo (eletrodo positivo) é o eletrodo que recebe os elétrons e é reduzido durante a reação eletroquímica; tem de ser um agente oxidante eficiente, ser estável quando em contato com o eletrólito, e ter uma tensão de trabalho útil. A maioria dos materiais de cátodo comuns são óxidos metálicos. O eletrólito ou condutor iônico é responsável por fornecer o meio de transferência de carga, como íons, dentro da célula entre o ânodo e cátodo. Deve ter boa condutividade iônica e não ser reativo com os materiais dos eletrodos, pois isso poderia causar um curto-circuito interno. É tipicamente um líquido, tal como água ou outros solventes, sais dissolvidos, ácidos ou álcalis. Algumas baterias utilizam eletrólitos sólidos ou não aquosos que são condutores iônicos na temperatura de funcionamento da célula (BEARD, 2019).

Na célula, os eletrodos do ânodo e do cátodo são fisicamente separados de modo que fiquem eletronicamente isolados para evitar curto-circuito interno, mas permanecem em contato com o eletrólito. O separador é utilizado para promover a separação mecânica dos eletrodos, deve ser permeável ao eletrólito para manter a condutividade iônica desejada (BEARD, 2019).

2.1.2 Classificação das baterias

As baterias são classificadas de acordo com sistemas químicos, sendo divididas em: primárias, as não recarregáveis, e secundárias, as recarregáveis. As baterias primárias, quando são descarregadas uma vez, a reação de transferência de elétrons cessa e elas param de funcionar podendo ser descartadas. As reações não são reversíveis. É um tipo de bateria, relativamente mais barata, apresenta facilidade de uso, possuem boa vida útil e baixa densidade de energia. As baterias secundárias, são dispositivos de armazenamento de energia elétrica e são conhecidos também como "baterias de armazenamento" ou "acumuladores", pois após a descarga podem

ser recarregadas eletricamente e utilizadas inúmeras vezes. A Tabela 1 apresenta as baterias primárias e secundárias mais comuns no mercado (BEARD, 2019).

Tabela 1. Tipos de baterias primárias e secundárias mais comuns

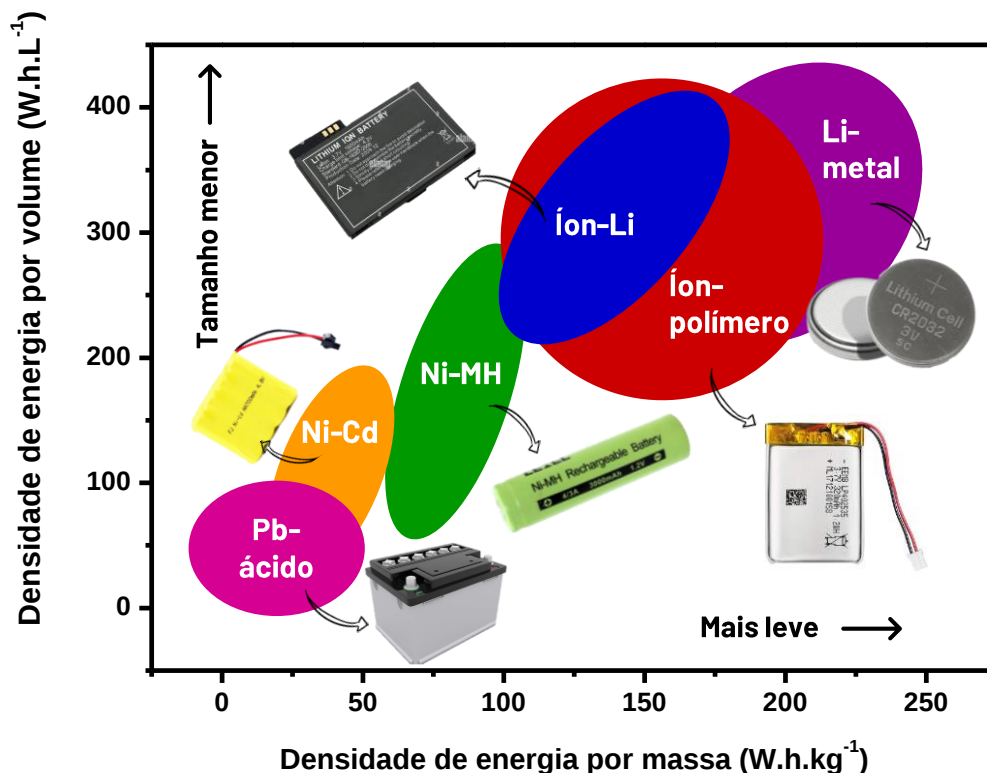
Primárias (Não recarregáveis)	Secundárias (Recarregáveis)
Zinco-carbono	Óxido de níquel-cádmio (Ni-Cd)
Zinco-dióxido de manganês (Leclanché)	Chumbo-óxido de chumbo (Pb-ácido)
Zinco-dióxido de manganês (Alcalina)	Óxido de níquel-hidreto metálico (Ni-MH)
Zinco-óxido de prata	Íons lítio (Íon-Lítio)
Lítio (botão)	Íons lítio-polímero (Li-polímero)

Fonte: (BEARD, 2019).

Com o avanço na tecnologia houve a necessidade de obter acumuladores com maior capacidade de armazenamento de energia. A capacidade de uma bateria é uma medida da quantidade de energia que ela pode armazenar. É a quantidade de energia a ser extraída desta bateria totalmente carregada. Ela vai depender da temperatura, do estado inicial da carga, da taxa de descarga, ciclos de carga e descarga e do tipo de bateria. A tendência da indústria foi criar baterias mais compactas (menor tamanho e menor massa), que fossem leves e com maior densidade energética (BEARD, 2019).

Na Figura 1 está apresentado um esquema de comparação entre os diferentes tipos de baterias em relação à densidade de energia, que representa a quantidade de energia que uma bateria é capaz de fornecer, expressa na forma por unidade de peso (W.h.kg^{-1}) ou por unidade de volume (W.h.L^{-1}). Esta densidade de energia é dada em função do potencial de célula (V) e da sua capacidade (A.h.kg^{-1}), ambos diretamente ligados à química do sistema (TARASCON; ARMAND, 2001).

Figura 1. Comparação de tamanho, peso e densidade de energia entre os diferentes tipos de baterias



Fonte: Autoria própria, adaptado de TARASCON; ARMAND, 2001

Vários tipos de baterias são utilizados para aplicação em diferentes dispositivos eletrônicos. As primeiras baterias de íon-Lítio foram comercializadas em 1990 pela Sony® e surgiram em substituição às baterias de Ni-MH e Ni-Cd. As baterias de íon-Li apresentam alta densidade de energia (capacidade), baixa taxa de autodescarga (2 % a 8 % por mês), longos ciclos de vida útil (mais de 1000 ciclos), grande estabilidade no armazenamento, ausência de efeito de memória, são leves e compactas. Em contrapartida, possui custo inicial de produção moderado, degrada em altas temperaturas e necessita de circuito de proteção interno. Quando sobrecarregada ocorre perda de capacidade e descarrega quando quebra (BEARD, 2019; GARCIA *et al.*, 2008).

Devido ao seu bom desempenho e boa capacidade de armazenar energia em comparação com as outras baterias, as LiBs estão se tornando uma fonte de energia poderosa, mais popular e dominante no mercado (WANG *et al.*, 2014). Nas últimas décadas as exigências sobre a performance das baterias estão crescendo rapidamente em todo o mundo. As aplicações mais comuns são em dispositivos

eletrônicos portáteis como os telefones celulares, *notebooks*, *tablets*, câmeras digitais, e equipamentos em geral. As LiBs têm se mostrado muito eficientes e promissoras com a modernização da rede elétrica e o advento da eletrificação de veículos (JHA *et al.*, 2013; VÄYRYNEN; SALMINEN, 2012).

2.2 BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

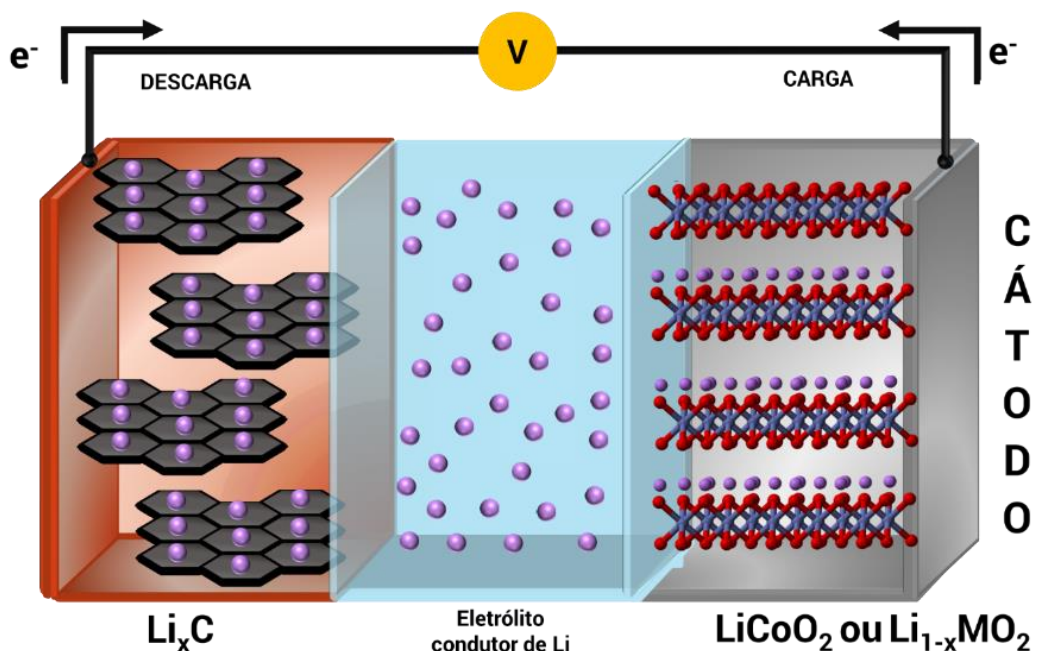
As baterias de íon-Lítio são formadas por células que empregam compostos de intercalação e desintercalação de lítio nos eletrodos positivo e negativo. O cátodo é composto por um óxido de metal litiado, LiMO_2 — onde M pode ser cobalto (Co), formando o LiCoO_2 (óxido de cobalto litiado), ou outro metal como níquel (Ni) e/ou manganês (Mn). O material do cátodo é fixado ao coletor de corrente de alumínio (folha de Al). No ânodo, o lítio encontra-se intercalado na estrutura do material ativo, tipicamente à base de carbono como o grafite, formando o composto Li_xC . Este material é fixado ao coletor de corrente que é uma folha de cobre (Cu) (BEARD, 2019). Os materiais ativos dos eletrodos são aderidos às folhas dos coletores de corrente por polímeros como o fluoreto de povilidideno (PVDF) ou o copolímero de fluoreto de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), ou o politetrafluoroetileno (PTFE) e um diluente condutor, tipicamente carbono negro ou grafite, que garantem uma elevada área de superfície. Em seu interior as fitas dos coletores de corrente com os materiais ativos dos eletrodos ficam dispostas isoladas por um separador e permeados ao meio está presente um eletrólito (BEARD, 2019; CONTESTABILE; PANERO; SCROSATI, 2001).

2.2.1 Funcionamento da bateria de íon-Lítio

O funcionamento da bateria consiste no processo de carga e descarga em que os íons de lítio são introduzidos ou extraídos nos interstícios dos materiais ativos do cátodo e do ânodo na célula eletroquímica. No processo de carga, os íons de lítio são desintercalados a partir do material positivo e intercalados no material negativo, o ânodo responsável por receber os íons de lítio provenientes do cátodo (BEARD, 2019). Na descarga, ocorre o processo inverso, o íon lítio desintercala do ânodo e intercala no cátodo.

A representação deste processo está apresentada na ilustração da Figura 2

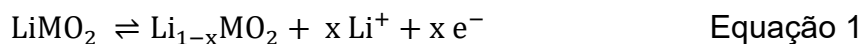
Figura 2. Esquema do processo eletroquímico de uma célula de bateria de íon-Li



Fonte: Autoria própria, baseado em BEARD, 2019

As reações eletroquímicas de carga (sentido dos produtos) e descarga (sentido dos reagentes) que ocorrem entre os eletrodos estão representadas nas Equações 1 e 2 e a reação global ocorrida durante o processo na Equação 3 (BEARD, 2019).

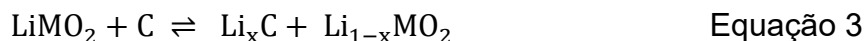
Eletrodo positivo:



Eletrodo negativo:



Reação global:

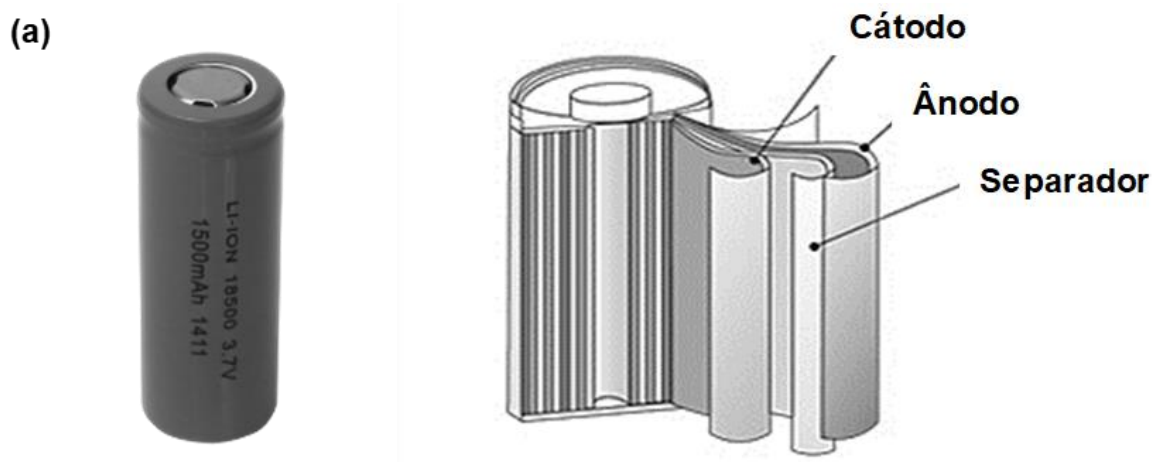


A reação de descarga é um processo eletroquímico espontâneo. Após a etapa de carregamento, a bateria está pronta para o funcionamento (BEARD, 2019).

2.2.2 Estrutura e componentes da bateria de íon-Li

As LiBs podem ser construídas por três tipos de estruturas celulares: (a) células cilíndricas; (b) células prismáticas; e (c) célula do tipo bolsa. Basicamente, a estrutura física da LiB é composta por uma capa de aço ou plástico (invólucro) que envolve o conteúdo interno da bateria. Os eletrodos e o separador ficam organizados de modo que as fitas permaneçam dobradas e compactadas dentro da capa de aço (BEARD, 2019). As estruturas externas e internas estão apresentadas na Figura 3

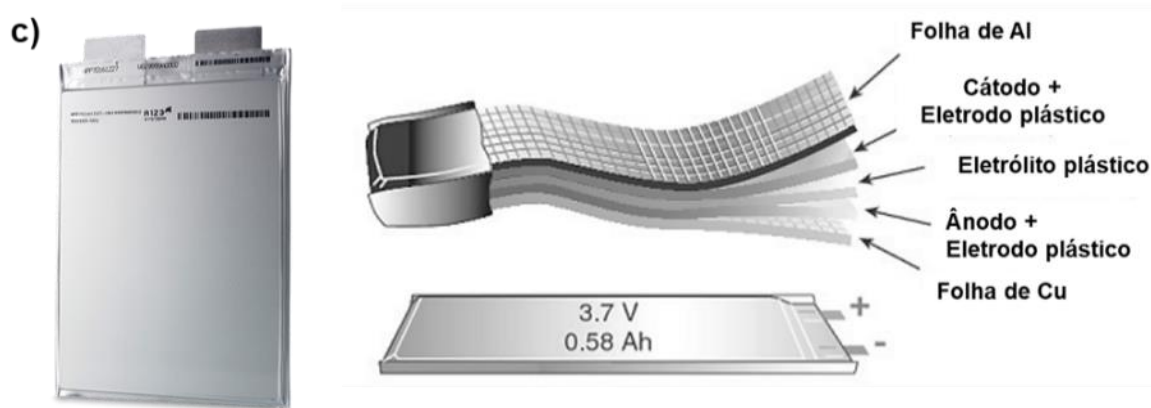
Figura 3. Estrutura de uma célula (a) cilíndrica e (b) prismática de bateria de íon-Lítio e seus respectivos (c) cortes transversais



Fonte: Adaptado de WANG, Qian *et al.*, 2016.



Fonte: Adaptado de ISIDOR BUCHMANN, 2019.

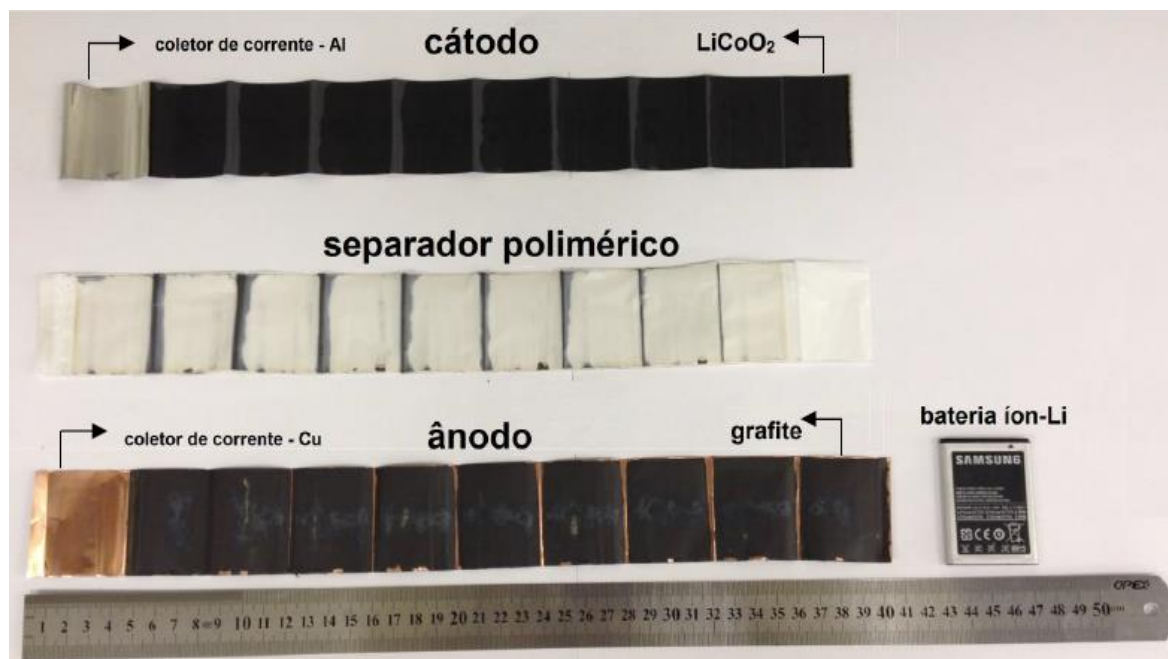


Fonte: Adaptado de TARASCON e ARMAND, 2001.

As baterias formadas por célula cilíndricas e prismáticas são revestidas de materiais rígidos. As do tipo bolsa usam folhas flexíveis seladas e são protegidas por sacos finos de metal. As células cilíndricas são feitas por uma única folha com um separador inserido entre cátodo e ânodo e recobertas por um invólucro metálico de forma cilíndrica, caracterizando-a como a desmontagem mais difícil. As células prismáticas são formadas por grandes folhas de cátodos, ânodos e separadores enrolados e prensados em forma cúbica plana, sendo fácil de desmontar, pois geralmente vem em uma única forma. Para células de bolsa, quatro células são normalmente unidas com cola adesiva para formar um módulo. Este tipo de célula é mais fácil de desmontar do que as células cilíndricas manualmente (BEARD, 2019; LEAL *et al.*, 2022).

Em comparação com as células cilíndricas e prismáticas, as células de bateria do tipo bolsa permitem a fabricação de células mais leves e mais finas e flexibilidade de design para diferentes capacidades e requisitos de espaço para diferentes modelos de veículos. Elas são vulneráveis ao inchaço e são mais vulneráveis em colisões, representando um maior risco de incêndio (YANG; GHOSH; HOLMES, 2021). Como, atualmente, não há padronização para as especificações e configurações das baterias e componentes, a desmontagem do dispositivo da bateria também requer intervenção humana e deve ser feita com cuidado. Quando a bateria é desmantelada pode-se observar os principais componentes com maior clareza, conforme representado na Figura 4 (BARBIERI, 2014).

Figura 4. Principais componentes de uma bateria de íon-Li



Fonte: BARBIERI, 2014.

As baterias de íon-Lítio são equipadas com sistemas de proteção internos que se baseiam em circuitos de gerenciamento e dispositivos de desconexão para fornecer proteção adequada quando ocorrer sobre descarga, sobrecarga ou alterações extremas das condições de temperatura. Acima de 65 °C, estas baterias podem perder permanentemente a sua capacidade, caracterizando uma de suas principais desvantagens, embora em uma taxa mais baixa do que a maioria das baterias de Ni-Cd ou Ni-MH (BEARD, 2019).

2.2.2.1 Separador

Os separadores são utilizados para isolar eletricamente os eletrodos positivos e negativos das células das baterias de íon-Lítio. Eles são formados por filmes finos microporosos que permitem a permeabilidade do eletrólito e são capazes de manter a condutividade iônica desejada. Em geral, as células comercialmente disponíveis empregam separador polimérico de materiais provenientes de poliolefina microporosa, como polietileno ou polipropileno, caracterizados por proporcionar excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química (BEARD, 2019).

2.2.2.2 Eletrólito

O eletrólito é responsável por fornecer o meio de transferência de carga. Ele não pode estar dissolvido em solução aquosa, uma vez que a água se decompõe em H_2 e O_2 na faixa de potencial que uma bateria de íon-Lítio atinge (3,7 V). Isto implica na utilização de eletrólitos não aquosos (CONTESTABILE; PANERO; SCROSATI, 2001). Para isso, os solventes orgânicos são utilizados, sendo mais comuns os carbonatos de etileno, de propileno e de dimetileno (TANAKA; OHTA; ARAI, 2001).

Os eletrólitos podem ser líquidos, como nas LiBs convencionais, gel-poliméricos, como nas baterias de gel-polímero, ou sólidos, como nas baterias de estado sólido. Em geral, os eletrólitos nas LiBs são misturas de sais de lítio, como o perclorato de lítio ($LiClO_4$), tetrafluoroborato de lítio ($LiBF_4$) e hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$), que garantem uma elevada condutividade iônica. A maioria das células comercializadas utilizam o $LiPF_6$, devido a suas soluções apresentarem alta condutividade e boas propriedades de segurança (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004).

2.2.3 Material ativo do cátodo

As primeiras e a maior parte das LiBs comercializadas utilizam o óxido de cobalto litiado ($LiCoO_2$) como material ativo do cátodo (MAC), devido à sua facilidade de preparo, boa performance elétrica e segurança. O emprego de diferentes composições do material ativo do cátodo tem sido realizado para atender as exigências da demanda de cada mercado. Na busca por melhorar o desempenho e diminuir o custo de produção das baterias, outros metais, como Al, Cu, Mn, e Ni são empregados na substituição do cobalto, que possui um alto valor de mercado. Segundo a *London Metal Exchange* (LME), o cobalto chegou a custar US\$ 34.930 dólares por tonelada em março de 2023, enquanto que Ni (US\$ 23.199,00), Cu (US\$ 9.001,00), Mn (US\$ 5.900,00) e Al (US\$ 2.386,00) são mais baratos (LME, 2023).

A modificação do composto principal do MAC de $LiCoO_2$ tipicamente é feita utilizando elementos aditivos, como Fe, Ni, Mn, Al, Zn, Ga, Ti, Cr e Mg para formar óxidos mistos de $LiFePO_4$, $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.42}Zn_{0.08}O_4$, $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$,

$\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ou Al), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,42}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_4$ ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Ga^{3+}) em substituição ao Co (AL-THYABAT *et al.*, 2013; COBALT NEWS 16/4, 2016; LINDEN; REDDY, 2002; NATARAJAN; BAJAJ, 2016). A escolha do material a ser utilizado é feita de acordo com suas características processuais e suas funcionalidades. Por exemplo, óxidos de lítio-níquel-cobalto (geram grande quantidade de energia durante a decomposição do material causada por aquecimento durante o processo de carga, Por isso, foi desenvolvido um óxido de lítio-níquel-cobalto dopado com Al ou Ti e Mg , para reduzir essa energia, visando melhorar a estabilidade térmica do MAC (BEARD, 2019).

O descarte inadequado deste material pode ocasionar a contaminação do meio ambiente, animais e seres humanos. Em contrapartida, os metais de sua composição são economicamente valiosos e em sua maioria são extraídos de reservas naturais não-renováveis, que em algum momento se esgotarão (CHEN *et al.*, 2011). Considerando aspectos econômicos e de preservação ambiental, é de extrema importância realizar a reciclagem das baterias de íon-Lítio.

2.3 RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO EXAURIDAS

É importante o desenvolvimento de tecnologias úteis para recuperar e reciclar as LiBs visando preservar o meio ambiente e conservar os recursos através da recuperação dos principais componentes da composição das baterias de íon-Li exauridas como: o cobalto, níquel e cobre (ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 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 (DEWULF *et al.*, 2011), 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 (ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016).

Quando o resíduo gerado pelas LiBs exauridas é devidamente processado, os metais, principalmente o Co e Li podem ser reciclados. Diferentes processos de reciclagem são empregados, como o processo mecânico, pirometalúrgico, hidrometalúrgico, biolixiviação, e híbrido (combinação dos demais) (MENG *et al.*, 2020). O mais tradicional aplicado nas indústrias é baseado principalmente no processo pirometalúrgico, que consiste em fundir as baterias em altas temperaturas. No entanto, esse método tem algumas desvantagens, como: alto consumo de energia, emissão de gases perigosos e baixas taxas de recuperação dos metais (SWAIN, 2017).

Os métodos existentes mais comuns de reciclagem e recuperação para estas baterias compreendem as rotas minerais, pirometalúrgicas, e hidrometalúrgicas (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). Em geral, os processos aplicados atualmente na indústria consistem na combinação do pirometalúrgico e hidrometalúrgico ou mecânico e hidrometalúrgico para recuperar principalmente cobalto, níquel e cobre, entre outros (ASSEFI *et al.*, 2020).

2.3.1 Rota mineral

A rota mineral, também conhecida como rota mecânica, consiste basicamente na separação mecânica dos componentes das baterias de acordo com suas propriedades físicas, tais como: tamanho de partículas, densidade, condutividade, magnetismo, solubilidade, entre outras. Sua função é de tratar a embalagem exterior (invólucro) para concentrar a fração metálica, que posteriormente é conduzida a um processo de reciclagem pirometalúrgico ou hidrometalúrgico. Normalmente os processos de separação mecânica são aplicados como um pré-tratamento da amostra a ser aplicado quando os materiais chegam à indústria de reciclagem (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004; KIM *et al.*, 2004).

2.3.2 Rota pirometalúrgica

Em escala industrial, atualmente, a rota de reciclagem mais utilizada é a pirometalúrgica. Neste processo, as baterias são aquecidas em fornos onde os solventes, papéis e plásticos são removidos. Em seguida são levadas para o destilador, sem gerar efluentes que necessitam de tratamento posterior, sendo esta a sua principal vantagem. A desvantagem é que este processo emprega um alto valor energético, libera gases e compostos orgânicos provenientes da queima dos solventes orgânicos, plásticos e papel, sendo necessário instalar um equipamento específico para purificar os gases e a fuligem causados pela combustão (KIM *et al.*, 2004; ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016).

2.3.3 Rota hidrometalúrgica

A rota hidrometalúrgica consiste em processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação dos metais envolve reações de dissolução do material (contendo os metais de interesse) em meio aquoso (CIMINELLI, 2007). Pode ser feita por meio de lixiviação (ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016); precipitação química (CONTESTABILE; PANERO; SCROSATI, 2001); pelo uso de reagentes sequestrantes, através da eletrólise (FREITAS; GARCIA, 2007) ou também por uma extração com solvente orgânico, a qual é capaz de separar determinado metal da solução (GARCIA *et al.*, 2011).

O processo hidrometalúrgico de lixiviação é muito empregado na

reciclagem dos metais contidos no MAC das LiBs exauridas. Em relação aos demais, é um procedimento vantajoso, pois consome menos energia e ocorre menor liberação de gases tóxicos e os metais podem ser recuperados com alto grau de pureza (LI *et al.*, 2010b).

Na lixiviação um ou mais solutos são extraídos a partir de um sólido, através da aplicação de um solvente na fase aquosa contendo ácidos (principalmente inorgânicos, como ácido sulfúrico), bases (como hidróxidos de amônio e sódio) ou agentes complexantes (como o cianeto de sódio e o hidróxido de amônio), em condições variadas de pressão e temperatura. Neste processo ambas fases entram em contato próximo e o soluto utilizado se difunde a partir do sólido para a fase líquida, o que leva a uma separação dos componentes originais do sólido (ORDOÑEZ; GAGO; GIRARD, 2016).

A lixiviação ácida do MAC de LiBs exauridas é tradicionalmente feita pelo uso de ácidos inorgânicos fortes, tais como: H_2SO_4 (GARCIA *et al.*, 2011), HCl (CONTESTABILE; PANERO; SCROSATI, 2001) e HNO_3 (BARBIERI *et al.*, 2014) como agentes de lixiviação. Na reação, o peróxido de hidrogênio possui a importante função de agente redutor, no qual ele é oxidado se decompondo em O_2 e H_2O que pode facilitar e promover o prosseguimento das reações (KANG *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2013). O H_2O_2 provoca a redução do cobalto presente no MAC com estado de oxidação Co^{3+} , que é pouco solúvel em sistema aquoso, ao estado de oxidação Co^{2+} , solúvel num sistema aquoso. A adição de H_2O_2 é necessária para aumentar a eficiência de dissolução do LiCoO_2 , melhorando a dissolução do lítio e dos demais elementos (FREITAS; GARCIA, 2007; LI *et al.*, 2014).

2.4 REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO

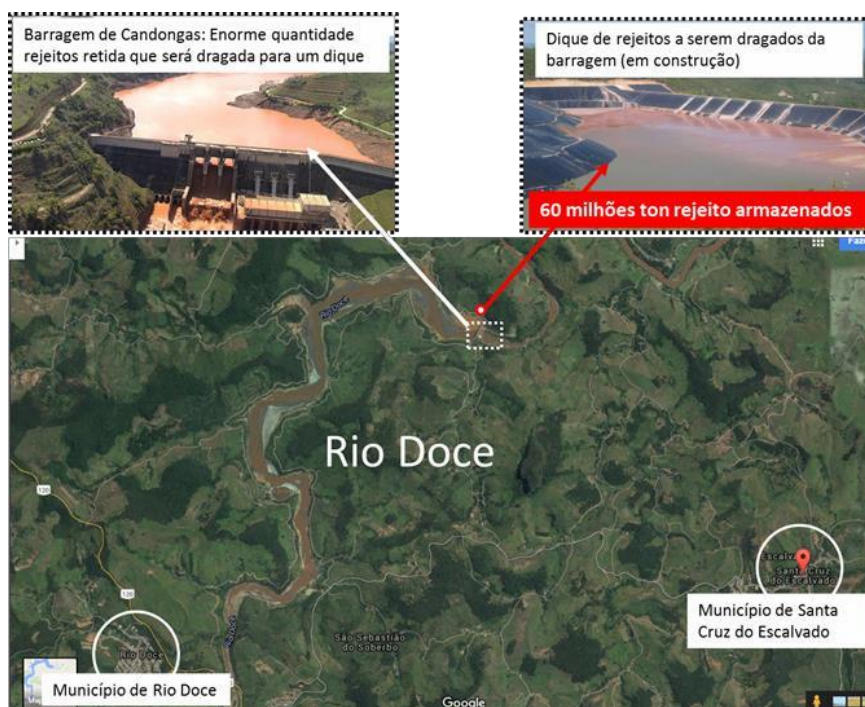
A atividade de extração e beneficiamento do minério de ferro consiste em separar o material rico em ferro do rejeito (canga, rejeito arenoso e lama) que não tem valor comercial. Nessa separação, o rejeito arenoso e a lama tem que ser, em acordo com as leis ambientais, armazenado nas barragens de contenção. À medida que o rejeito é depositado, a parte sólida se acomoda no fundo da barragem e a água decanta. A água é drenada e tratada, com parte sendo reutilizada no processo de mineração e o restante devolvido ao ambiente. (MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL, 2015).

O acúmulo de rejeitos de minério de ferro (RMF) em barragens representa um desafio ambiental e econômico para o Brasil, que é o 2º maior gerador de RMF no mundo (CARMIGNANO *et al.*, 2021). As barragens apresentam riscos significativos referentes à estabilidade e ruptura, interferência nas águas subterrâneas, restrições para uso futuro e falhas nos sistemas de cobertura e drenagem. O dia 5 de novembro de 2015 ficou marcado na história do Brasil como o dia em que ocorreu o maior desastre ambiental do país. O rompimento da Barragem do Fundão, que pertence à mineradora Samarco, cujas donas são a Vale e a *BHP Billiton*, no município de Mariana (MG), derramou uma enxurrada de mais de 30 milhões de metros cúbicos de rejeitos da produção de minério de ferro no meio ambiente (FIGUEIREDO *et al.*, 2020). Uma onda gigantesca invadiu o distrito de Bento Gonçalves (município de Mariana), que ficava próximo ao depósito de rejeitos da mineração. Os rejeitos atingiram mais de 40 cidades de Minas Gerais e no Espírito Santo e chegou ao mar. O povoado, até então constituído por moradias de trabalhadores, foi totalmente destruído, ficando submerso a uma camada espessa de lama (MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL, 2015). Esse desastre além de causar graves danos ambientais, matou 19 pessoas (FIGUEIREDO *et al.*, 2020).

A Usina Hidrelétrica Risoleta Neves, conhecida como Usina de Candonga, localizada entre a cidade do Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado (Região da Zona da Mata de Minas Gerais), teve um papel fundamental na retenção de uma enorme quantidade de rejeito vazado da barragem de Fundão que se deslocou pelo rio Doce em 2015. Para que a Usina volte a operar, o material depositado está sendo removido da usina de Candonga e armazenado em diques na Fazenda Floresta, localizada a 3

km da usina (Figura 5). Os diques da Fazenda Floresta já foram capazes de armazenar aproximadamente 60 milhões de toneladas de rejeitos dragados (LAGO, 2016).

Figura 5. Localização da Barragem de Candongas e dique utilizado para armazenar o rejeito do desastre de Mariana



Fonte: Projeto da Rede Candongas (LAGO, 2016).

O rejeito que estava depositado nas represas das barragens que se romperam em Mariana (MG) é composto por sílica e óxido de ferro proveniente do beneficiamento do minério de ferro. O minério de ferro brasileiro possui tipicamente em sua composição a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apresentando também magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a siderita (FeCO_3), que representam uma quantidade significativa de ferro, e outros minerais como a sílica (SiO_2); caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), alumina (Al_2O_3) e a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (LAGO, 2016).

Com o aumento da preocupação da sociedade com o uso e descarte inadequado de produtos devido à degradação do meio ambiente a utilização de resíduos sólidos e de rejeitos para a reciclagem e reutilização como matéria-prima para a produção de novos materiais tem sido alvo de nossos estudos que corroboram com a Química Verde (MOSSALI *et al.*, 2020; ZHAN *et al.*, 2020),

2.5 QUÍMICA VERDE E A RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS

No ano de 2022, o Ano Internacional das Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável (IYBSSD, sigla em inglês) e os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas foram celebrados globalmente com o objetivo de promover ações para um desenvolvimento autossustentável e inclusivo no planeta. Nesse contexto, a Química Verde é uma área multidisciplinar que busca criar, desenvolver e aplicar produtos e processos químicos com a finalidade de reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas ao meio ambiente e ao ser humano. Os 12 princípios da Química Verde, propostos pelos pesquisadores John C. Warner e Paul T. Anastas em 1998 no livro "*Green Chemistry: Theory and Practice*", estão listados na Figura 6 e descritos na Tabela 2 (ANASTAS; EGHBALI, 2010; IYBSSD, 2022; PRADO, 2003; UNITED NATIONS, 2022).

Figura 6. Os 12 princípios da Química Verde



Fonte: JÚNIOR; JESUS; JÚNIOR, 2022.

Tabela 2. Os 12 princípios da Química Verde e a descrição das suas características

Nº	Princípio	Descrição
1	Prevenção	É melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente;
2	Economia de átomos	Os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
3	Sínteses com compostos de menor toxicidade	Sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade nas reações químicas;
4	Desenvolvimento de compostos seguros	Os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível;
5	Diminuição de solventes e auxiliares	A utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação etc.) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo;
6	Eficiência energética	Os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental;
7	Uso de substâncias recicladas	Os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;
8	Redução de derivativos	A derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis;
9	Catálise	A aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
10	Desenvolvimento de compostos para degradação	Produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente;
11	Análise em tempo real para a prevenção da poluição	As metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos;
12	Química segura para a prevenção de acidentes	as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios.

Fonte: Adaptado de ANASTAS; EGHBALI, 2010 e PRADO, 2003.

Nesse contexto, a utilização de resíduos sólidos para a reciclagem e reutilização como matéria-prima para a produção de novos materiais tem sido alvo de muitos estudos, principalmente com o aumento da preocupação da sociedade com o comportamento acerca do uso e descarte inadequado de produtos devido à degradação do meio ambiente.

Segundo a norma da ABNT NBR 10.004/2004, os resíduos sólidos são definidos como:

“Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”. (ABNT NBR 10004, 2004).

Com o crescente interesse da sociedade brasileira pelas questões ambientais e o reconhecimento da relevância deste tema para o futuro de todos, em 02 de agosto de 2010 foi sancionada a Lei nº 12.305/2010 da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), trazendo um avanço significativo na política ambiental brasileira. No capítulo III, artigo 8º, nos incisos VI e VII da Lei Federal nº 12.305/2010, cita dois de seus instrumentos de ação:

“VI -a cooperação técnica e financeira entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos, métodos, processos e tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e disposição final ambientalmente adequada de rejeitos;

VII -a pesquisa científica e tecnológica” (BRASIL, 2010).

A PNRS tem como principal objetivo a prevenção e redução da geração de resíduos, com propostas de consumo sustentável, aumento da reciclagem e reutilização de resíduos sólidos, a fim de obter uma destinação ambientalmente adequada. É caracterizada por um conjunto de ações, procedimentos e meios que visam coletar e devolver os resíduos como pneus, agrotóxicos, pilhas e baterias, entre outros, para as respectivas empresas geradoras (logística reversa) obtendo-se assim o reaproveitamento (BRASIL, 2010).

Uma atenção especial deve ser dada às baterias de íon-lítio (LiBs), uma vez que elas contêm elementos, como cobalto, flúor e solventes orgânicos, que as tornam resíduos sólidos perigosos (AL-THYABAT *et al.*, 2013; BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). Por outro lado, a composição das LiBs inclui metais valiosos como Co, Li, Mn, Ni, Cu, entre outros, que são extraídos principalmente de fontes primárias não renováveis e esgotáveis. Portanto, é de grande importância ter consciência ecológica para preservar minerais e energia em uma cadeia produtiva, a fim de promover o desenvolvimento sustentável (NATARAJAN; BAJAJ, 2016).

Quando é feito o descarte inadequado das baterias em lixos domésticos ao entrar em contato com os aterros sanitários, ocorre a sua decomposição. Com a ação da chuva os componentes podem se infiltrar no solo contaminando os lençóis de água subterrânea. O conteúdo pode ser incorporado na cadeia alimentar provocando a contaminação nos animais e seres vivos. A incineração incorreta pode causar liberação de dioxinas, óxidos metálicos e solventes orgânicos para a atmosfera ocasionando a contaminação do ar (SOUZA; OLIVEIRA; TENÓRIO, 2001). Considerando os aspectos econômicos e de preservação ambiental, é de extrema importância realizar a reciclagem das baterias de íon-Lítio, visando a recuperação de seus componentes valiosos, e evitar gastos com o manejo para a eliminação adequada.

A recuperação e a reciclagem dos componentes principais das LiBs exauridas são benéficas para a proteção ambiental e preservação dos recursos minerais através do fornecimento de matéria-prima (KANAMORI; MATSUDA; MIYAKE, 2009; ZHOU *et al.*, 2010). Por essa razão, tem sido dada muita atenção no desenvolvimento de tecnologia necessária para recuperar e reciclar as LiBs exauridas, que podem ser utilizadas na síntese de novos materiais, como as ferritas, utilizadas em diversas aplicações. Santana *et al.* (2017), reciclaram Co e Li do MAC para a síntese de uma mistura Co_3O_4 e LiCoO_2 por uma rota química verde usando ácido cítrico na lixiviação ácida. Moura *et al.* (2017), utilizaram o Co reciclado do MAC para a síntese química de ferritas de cobalto com aplicação na fotocatalise do corante azul de metileno presente em efluentes da indústria têxtil. Ferreira (2019) realizou a verificação da eficiência do material reciclado de CoFe_2O_4 na degradação do fungicida tiabendazol (TBZ), que é empregado no tratamento químico de lavagem pós-colheita do fruto do mamoeiro. Rocha *et al.* (2019), reciclaram o Cu proveniente do ânodo da bateria para

a síntese de ferrita de cobre (CuFe_2O_4) e obtiveram aplicação eficiente além da descoloração de corante, como na formação de eletrodo com características eletroquímicas favoráveis para pseudocapacitores. Pegoretti *et al.* (2019), realizaram a síntese térmica de óxido de cobalto litiado de alta temperatura (HT-LiCoO_2) a partir de Co(OH)_2 reciclado de LiBs exauridas e avaliaram a eficiência do material reciclado como eletrocatalisador para a reação de evolução de oxigênio e aplicabilidade como um promissor material catódico (FERREIRA, 2018; MOURA *et al.*, 2017; PEGORETTI *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2019; SANTANA *et al.*, 2017).

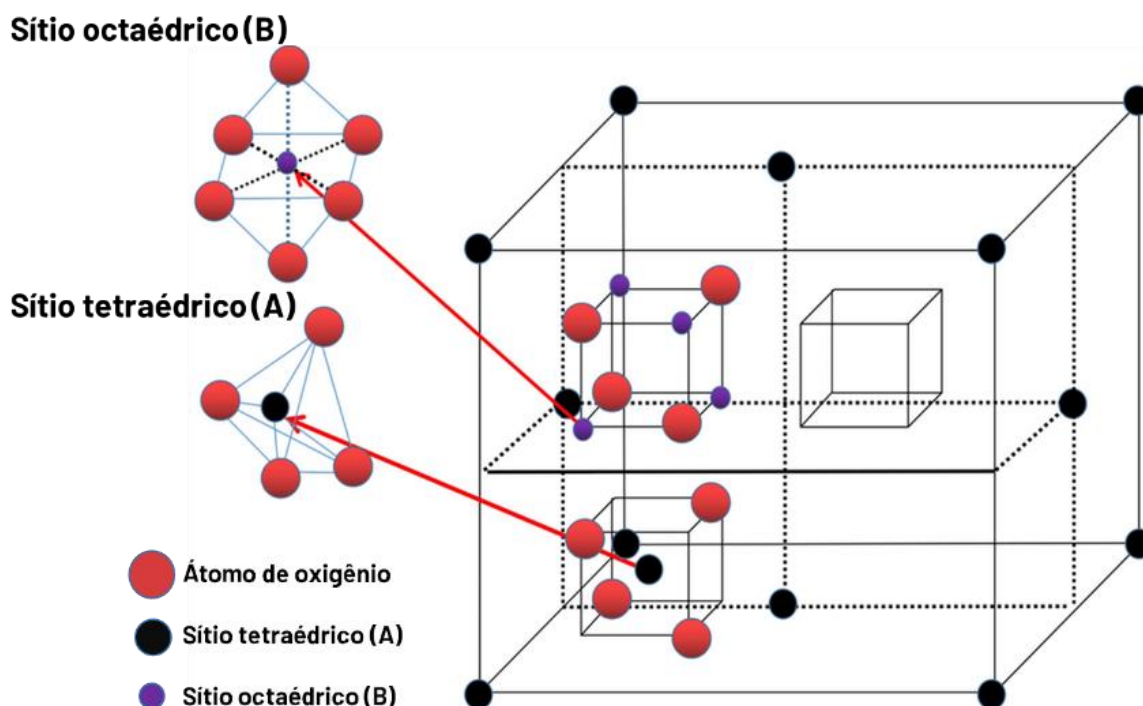
O rejeito da mineração de ferro é classificado pela ABNT:NBR 10004 como resíduo de classe II B: não perigoso e inerte. Isso significa que suas propriedades não são perigosas aos meio ambiente e seres humanos, podendo assim ser reaproveitado e reutilizado em contraposição ao efeito negativo ocasionado pelo acidente (FIGUEIREDO *et al.*, 2020). Nesse contexto, foi criada a Rede Candongas, com o objetivo de adaptar tecnologias já desenvolvidas ou em desenvolvimento para a geração de produtos a partir do sedimento da usina de Candonga. O ferro presente na composição do rejeito é um elemento químico versátil, com várias fases de acordo com diferentes estados de oxidação e estruturas. Essas fases, como Fe° , FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH ., apresentam propriedades físico-químicas únicas e podem ser utilizadas para diversas aplicações. Devido à concentração significativa de ferro em sua composição, o rejeito pode ser reciclado na forma de ferritas (LAGO, 2016).

2.6 FERRITAS

As ferritas são compostos químicos que contêm ferro (III) em sua fórmula química, possuem estrutura cristalina, apresentam propriedades magnéticas, e composição química variada do tipo MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ e Zn). A estrutura cristalina da ferrita é do tipo espinélio, cujo nome é proveniente do mineral espinélio, o $MgAl_2O_4$. Pode ser chamada de ferrita de espinélio, na qual a estrutura de um cristal da ferrita de espinélio é semelhante à fórmula química AB_2O_4 (SOUFI *et al.*, 2021).

A Figura 7 apresenta a estrutura do espinélio. Nela, os átomos de oxigênio são compactados nas redes centradas na face nas articulações onde os íons metálicos são distribuídos entre os sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B) (CHAIBAKHSH; MORADI-SHOEILI, 2019). As distribuições de cada cátion metálico na estrutura dependem de sua afinidade para ambas as posições, que consequentemente dependem da energia de estabilização, dos raios iônicos, e do tamanho dos interstícios (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017).

Figura 7. Estrutura cristalina da ferrita de espinélio com as respectivas posições relativas de cada íon na estrutura espinélio e intervalos tetraédrico e octaédrico



Fonte: Adaptado de YU *et al.*, 2020

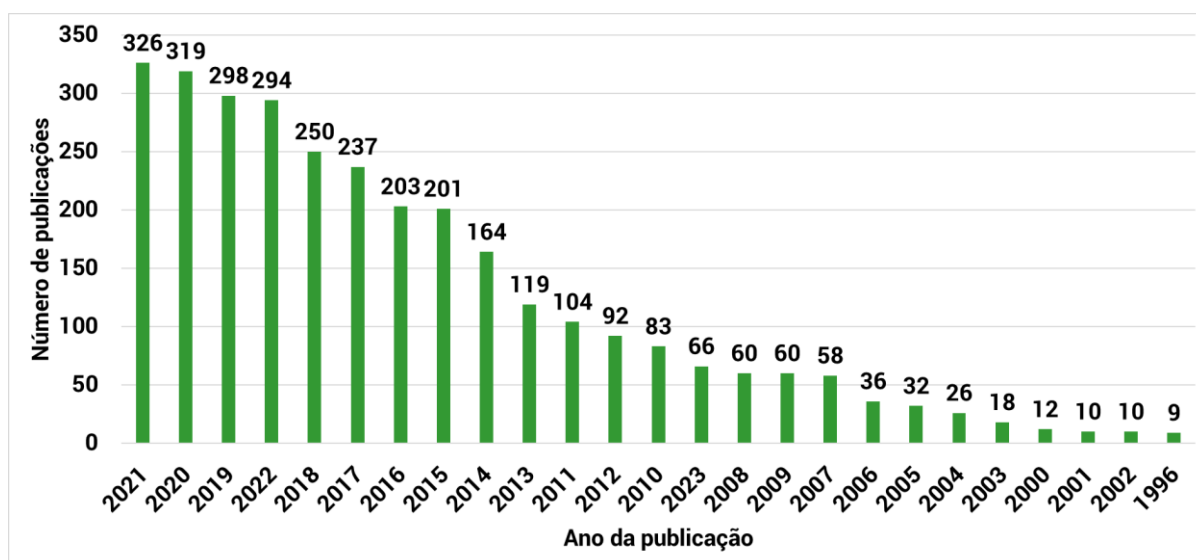
As ferritas e suas potenciais propriedades estruturais, elétricas e magnéticas são materiais promissores para aplicações em amplas vertentes e apresentam multifuncionalidade quanto à sua aplicação. Estudos da literatura apresentam aplicações como materiais magnéticos (LI *et al.*, 2010a), como adsorventes para a remoção de metais pesados, corantes e águas residuais, como catalisador e fotocatalisador para remover diferentes poluentes (MOURA *et al.*, 2017; SOUFI *et al.*, 2021) ou como pseudocapacitores (MORAIS *et al.*, 2020). Elas podem ser usadas como agentes de contraste, hipertermia, liberação de medicamentos, sensores/biossensores em aplicações biotecnológicas e médicas, em dispositivos eletrônicos, dispositivos de micro-ondas, proteção de interferência eletromagnética e mídia de gravação (SOUFI *et al.*, 2021; ZAAG, 2021).

A influência mais proeminente nas propriedades das ferritas é exercida pela variação na distribuição de cátions. Entre todos os fatores, a maior influência na distribuição de cátions é causada pela “dopagem”. Os íons de metais “dopantes”, de acordo com sua preferência de, ocupam diferentes locais da rede. Isto altera as propriedades estruturais, magnéticas, elétricas e catalíticas das ferritas (JAUHAR *et al.*, 2016). A escolha de um determinado metal dopante é feita de acordo com o interesse a uma aplicação específica. A ocupação de cátions depende do raio iônico específico do íon, valência, o tamanho dos interstícios, temperatura e energia eletrostática. Para materiais que se deseja alta magnetização, íons metálicos com maior número de elétrons desemparelhados são escolhidos e esses íons devem ser posicionados na rede cristalina, para aumentar a magnetização do sólido. A substituição de metais de transição nos sítios octaédricos ou tetraédricos das ferritas dependem das propriedades de redução dos íons. A superfície da ferrita do tipo espinélio contém principalmente locais octaédricos e a sua atividade catalítica é crucialmente relacionada com os cátions desse sítio (ZAAG, 2021).

2.6.1 Ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto desperta grande interesse científico devido às suas propriedades únicas e aplicações excepcionalmente promissoras (ASADPOUR-ZEYNALI; LOTFI, 2019; AVAN; FILIK, 2018; CHARAN; SHAHI, 2016; COSTA et al., 2003; DE SOUZA et al., 2021; GONÇALVES et al., 2022; IRANI et al., 2015; MOURA et al., 2017; NADEEM et al., 2022). Ao pesquisar os termos "*cobalt ferrite*" e " CoFe_2O_4 " na base de dados *Web of Science*, encontram-se 3.119 publicações, o que comprova a crescente popularidade dos estudos sobre ferritas de cobalto ao longo dos anos. A Figura 8, que apresenta a evolução do número de publicações ao longo do tempo, mostra claramente esse aumento significativo (WEB OF SCIENCE, 2023a).

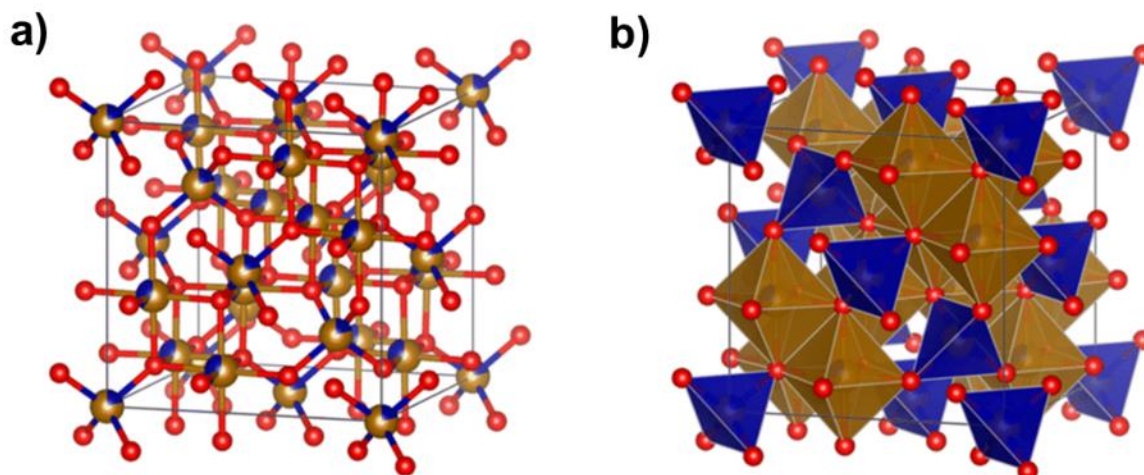
Figura 8. Evolução do número de publicações ao longo do tempo (1996 a 2022) sobre ferritas de cobalto.



Fonte: Adaptado de WEB OF SCIENCE, 2023a

A ferrita do tipo espinélio dopada com cobalto cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada devido ao fato do íon divalente Co^{2+} ter preferência pelos sítios octaédricos. Pode ser representada pela notação $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. O grau de inversão da ferrita de cobalto está associado ao método de preparação e do tratamento térmico. A ferrita de cobalto pode se transformar em espinélio parcialmente invertido, dependendo da estequiometria do composto. A estrutura cristalina é apresentada na Figura 9 em duas versões: (a) modelo de bola e bastão, na qual as esferas pequenas representam oxigênio e esferas grandes representam cobalto ou ferro; e em (b) modelo poliédrico, no qual os sítios tetraédricos e octaédricos são apresentados dentro da estrutura cristalina. (HANEED et al., 2021).

Figura 9. Estrutura cristalina da ferrita de cobalto na versão (a) modelo bola e bastão e (b) modelo poliédrico



Fonte: (HANEEF *et al.*, 2021)

Esta ferrita é material magnético rígido amplamente conhecido, com alta coercividade e magnetização de saturação, tornando-o promissor para diversas aplicações tecnológicas (XI; XU; YAO, 2015). Entre as ferritas de espinélio, a ferrita de cobalto se destaca por possuir estrutura de espinélio inversa e ser um material magnético bem conhecido, apresentando forte anisotropia magnetocristalina, alta coercitividade, resistência ao desgaste, isolamento elétrico, notável estabilidade química, dureza mecânica e alta resistência elétrica. Tais propriedades conferem grande potencial para a ferrita de cobalto em aplicações como dispositivos de armazenamento de alta densidade, sensores, fotocatalisadores semicondutores, entre outros (SOUFI *et al.*, 2021).

O método de obtenção (síntese) e as condições empregada durante a síntese, como a estequiometria e o tratamento térmico em que a amostra é submetida, influenciam fortemente o tamanho da partícula da ferrita sintetizada, que por sua vez determina suas propriedades químicas, magnéticas, elétricas, e morfológicas (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017; MORAIS *et al.*, 2020; MOURA *et al.*, 2017; ROCHA *et al.*, 2019).

2.7 MÉTODOS DE SÍNTESE DE FERRITAS

Diferentes métodos de síntese são empregados para produzir nanopartículas de ferritas que envolvem reações químicas, eletroquímicas e fotoquímicas, como; o método de reações de estado sólido, coprecipitação, sol-gel, hidrotérmico/solvotérmico, microemulsão, síntese de modelo, sono-químico, eletroquímico etc. Não existe um método universal para síntese, pois cada processo tem suas próprias vantagens e desvantagens. A Tabela 3 apresenta características de diferentes métodos de síntese de ferritas que consideram condições de reação, tempo, custo, geração de resíduos, pureza e controle de tamanho das partículas (GONÇALVES *et al.*, 2022; SOUFI *et al.*, 2021).

A morfologia, estrutura e a propriedades das ferritas magnéticas são fortemente influenciadas pela metodologia de preparação utilizada em sua síntese, e podem afetar a atividade catalítica desses materiais. Em geral, é visado um controle mais eficiente das características físicas e químicas, conferindo alta reatividade, controle rígido da estequiometria e um bom controle do tamanho de partículas e aglomerados. O efeito do método de preparação sobre a atividade catalítica é muito importante, uma vez que a vantagem de produzir nanopartículas, cuja superfície de contato é maior, a degradação do poluente é melhorada (CHAIBAKHSH; MORADI-SHOEILI, 2019; ZAAG, 2021).

A coprecipitação é um dos métodos mais antigos e frequentemente utilizado, pois fornece materiais com tamanho de partícula uniforme é econômico, menos demorado e permite produção em massa (MORAIS *et al.*, 2020; MOURA *et al.*, 2017). O método de reações no estado sólido é o mais simples, pois promove a reação em um único recipiente. Mas, apresenta estequiometria descontrolada, composição heterogênea, falta de homogeneidade química, contaminação, maior tamanho de partícula e contaminação por impurezas durante a moagem, e requerer alta temperatura de calcinação (VENTURINI *et al.*, 2018). O método sol-gel é bastante vantajoso, uma vez que as temperaturas de calcinação são mais baixas que os métodos citados anteriormente, evitando o crescimento das partículas, obtendo-se materiais em escalas nanométricas. É um processo relativamente rápido, barato e que produz nanomateriais altamente puros e cristalinos com distribuição de tamanho homogênea (SOMVANSHI *et al.*, 2020; SOUFI *et al.*, 2021).

Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese de nanopartículas de ferrita espinélio

Método	Vantagens	Desvantagens
Estado sólido	Econômico, rápido e fácil de implementar.	Fase espinélio nem sempre pura, falta de homogeneidade química, não uniformidade de tamanho e forma de partícula, formação de aglomerados fortemente ligados e alta temperatura de calcinação.
Coprecipitação	Mistura homogênea de materiais reativos, redução na temperatura de reação e formação de nanopartículas de tamanho uniforme.	Probabilidade de formação de impurezas, precipitação incompleta, demorado, pouco ou nenhum controle morfológico e tamanho de partícula não homogêneo.
Sol-gel	Síntese em baixa temperatura, boa homogeneidade química, alta pureza e cristalinidade do produto, controle na morfologia, tamanho de partícula fino e distribuição estreita de tamanho de partícula, equipamento e processo de preparação simples, sinterização em baixa temperatura e baixo custo em comparação com o processo cerâmico convencional.	Baixo rendimento, evolução de grandes quantidades de gases e contaminação por resíduos carbonosos.
Micro emulsão	Estrutura cristalina uniforme, econômica e monofásica e controle do tamanho e morfologia das partículas.	Menor rendimento, presença de impurezas, grandes quantidades de surfactante e/ou cosurfactante, geralmente irritante em altas concentrações e dependente da temperatura.
Hidrotérmico/ Solvotérmico	Pó formado diretamente a partir da solução, controle do tamanho das partículas, o pó resultante é altamente reativo por natureza e um método versátil para preparar vários catalisadores.	Condições experimentais extremas: alta pressão, reator especial necessário (autoclave) e a pasta formada é altamente corrosiva por natureza.
Modelo (<i>Template</i>)	Boa dispersão, tamanho de poro uniforme, controle da morfologia e operação simples.	<i>Não reportado</i>
Sono-químico	Controle fácil das condições de reação, bom controle da distribuição do tamanho das partículas, custo-benefício, alta taxa de reação, alta pureza.	<i>Não reportado</i>
Eletroquímico	A possibilidade de controlar o tamanho das partículas em uma faixa difícil de alcançar com outras técnicas de síntese (entre 20 e 40 nm) e ser um processo ambientalmente favorável.	Número de parâmetros que devem ser controlados; produz produtos mal ordenados, impurezas amorfas e a eletrodeposição só é capaz de funcionar em substratos condutores.

Fonte: (SOUFI *et al.*, 2021)

2.7.1 Método sol-gel

O método de síntese sol-gel consiste na preparação de polímeros inorgânicos, cerâmicas e óxidos a partir de uma solução coloidal (sol), obtida por meio de uma transformação de precursores líquidos em uma estrutura de rede denominada gel. Também pode ser conhecido como autocombustão, autoignição ou auto propagação sol-gel, bem como decomposição térmica em gel (SOUFI *et al.*, 2021).

A síntese sol-gel pode ocorrer por três abordagens de métodos específicas: método 1, gelificação de uma solução de pós coloidais; método 2, hidrólise e policondensação de precursores alcóxido ou nitrato seguido de secagem hipercrítica dos géis; método 3, hidrólise e policondensação de precursores de alcóxido seguido de envelhecimento e secagem sob atmosferas ambientes. O processo sol-gel pode ser dividido basicamente em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; HENCH; WEST, 1990), descritas em seguida:

- (i) Formação do sol: Síntese do 'sol' a partir da hidrólise e condensação parcial de alcóxido;
- (ii) Formação do gel: Gelificação via policondensação para formar ligações metal-oxo-metal ou metal-hidroxi-metal.
- (iii) Envelhecimento: onde a condensação continua dentro da rede de gel, muitas vezes encolhendo-a e resultando na expulsão do solvente.
- (iv) Secagem: Secar o gel para formar um 'xerogel' denso por meio do colapso da rede porosa ou um aerogel, por exemplo, por meio de secagem supercrítica.
- (v) Densificação: Remoção dos grupos M–OH da superfície por meio de calcinação em alta temperatura de até 800 °C (se necessário).

Neste processo, quantidades estequiométricas dos precursores de metal-orgânico (alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos) são dissolvidas em uma quantidade mínima de água destilada seguida pela adição de um combustível orgânico apropriado (agentes quelantes/complexante ou de combustão), como ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), ureia (CH_4N_2O), glicina ($C_2H_5NO_2$), etilenoglicol ($C_2H_6O_2$), hidrazina (N_2H_4), carbohidrazida (CH_6N_4O), alanina ($C_3H_7NO_2$), ácido acético (CH_3COOH) e ácido acrílico ($C_3H_4O_2$), hexametenotetramina ($C_6H_{12}N_4$), álcool polivinílico (C_2H_4O)_n, etc. (SOUFI *et al.*,

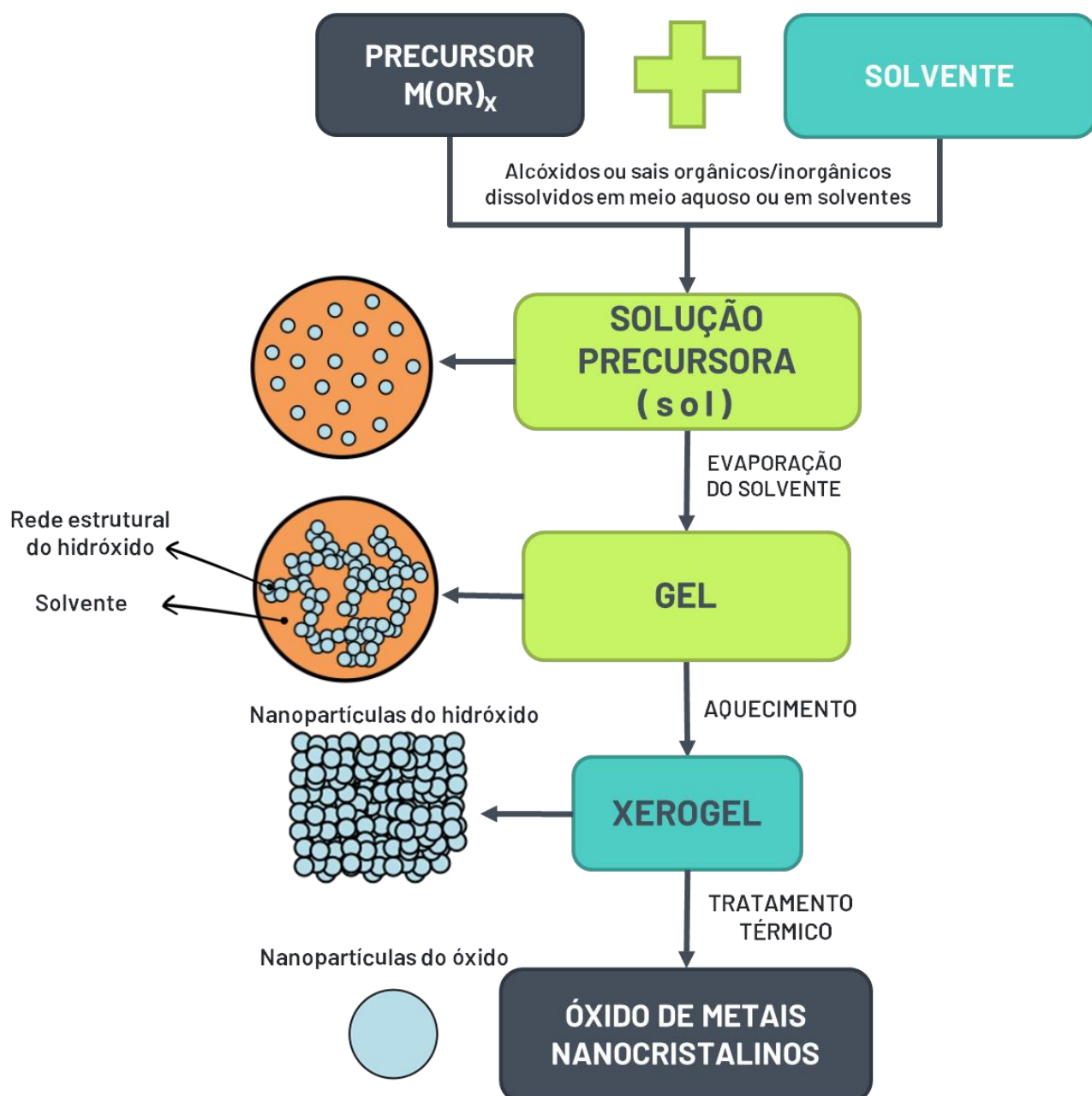
2021). Nesta etapa os precursores passam por reações de hidrólise e polimerização para formar um sistema coloidal ou sol (HENCH; WEST, 1990).

Alguns trabalhos descrevem a adição de bases como amônia ou etileno diamina para modificar o pH e aumentar a ligação de cátions ao citrato. Em pH básico pode haver a coalescência das partículas devido às pontes de hidrogênio formadas pelos grupos OH^- . A homogeneidade e a estabilidade das soluções de citrato de metal podem depender fortemente do pH. O ajuste do pH parece ser particularmente importante em sistemas com vários metais diferentes, para otimizar a formação de espécies estáveis de citrato de metal e evitar a precipitação de hidróxidos individuais (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Em seguida, a solução é deixada evaporar até que os géis sejam formados. O ajuste do pH do meio e/ou a desidratação deste sistema leva à formação de um gel (pectização), os quais sob aquecimento contínuo sofrem combustão para formar um pó sólido. O pó sólido é recozido em um forno em temperatura específica e o óxido dos metais de origem são formados (SHIRSATH *et al.*, 2018).

Dentre os agentes quelantes, o ácido cítrico é o mais utilizado na síntese sol-gel, inclusive na preparação de uma grande variedade de ferritas com estrutura do espinélio. O ácido cítrico é um ácido triprótico fraco com três porções de ácido carboxílico que são capazes de se dissociar. É um reagente barato e um agente complexante mais eficaz do que a hidrazina e a glicina, por exemplo. Em geral, um bom combustível deve reagir de forma não violenta, produzir gases não tóxicos e agir como um complexante para íons metálicos (COUTINHO; VERENKAR, 2019).

A eficácia e a produção de pó fino de alta qualidade dependem da natureza do combustível, razão combustível/oxidante, concentração dos precursores, pH, agitação, mecanismo de aquecimento, temperatura de aquecimento e condição de preparação (BHAGWAT *et al.*, 2019). Nos últimos anos, variadas composições químicas de ferrita de espinélio foram sintetizadas pelo método sol-gel, incluindo: MgFe_2O_4 , CuFeO_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , etc. A Figura 10 apresenta uma ilustração esquemática para a síntese de óxidos nano cristalinos pela técnica sol-gel (SOUFI *et al.*, 2021).

Figura 10. Esquema simplificado da síntese de óxidos nano cristalinos pelo método sol-gel



Fonte: Autoria própria, baseado em DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; HENCH; WEST, 1990; SOUFI *et al.*, 2021.

2.8 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

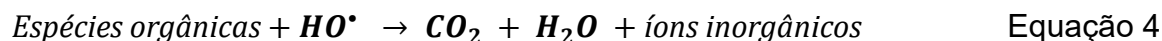
Com o desenvolvimento socioeconômico, a poluição ambiental tem se tornado um problema cada vez mais crescente. Entre os diversos tipos de poluição, destaca-se a poluição orgânica das águas residuais, que representa uma ameaça aos recursos hídricos e à saúde humana (RUEDA-MARQUEZ *et al.*, 2020; AKPAN; HAMEED, 2011).

Diferentes tecnologias são utilizadas para tratar águas residuais poluídas, que podem ser divididas em três categorias: físicas, químicas e biológicas. As técnicas físicas incluem sedimentação (LIN *et al.*, 2017), (MUSTAFA; ASMATULU, 2020) e separação por membrana (YANG; WANG; SHAO, 2018). Os métodos biológicos comuns são sistemas de lodo ativado e biofilme (SGROI; SNYDER; ROCCARO, 2021; ZHANG *et al.*, 2020). Esses métodos nem sempre são capazes de degradar completamente os poluentes presentes na água ou geram compostos secundários, que não podem ser removidos após o tratamento. Eles podem ser dispendiosos em termos de investimento e operação, suscetíveis à formação de lodo e requererem longos ciclos de preparação (BARTOLOMEU *et al.*, 2018).

Uma tecnologia eficiente de tratamento de água, que envolve a oxidação e a degradação da matéria orgânica são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (CHÁVEZ *et al.*, 2019). Os POAs são processos tradicionais na literatura e foram mencionados pela primeira vez por Glaze e Kang em 1989, sendo citados por vários autores desde então (GLAZE; KANG, 1989). Estes processos, que geralmente são realizados em temperatura e pressão ambiente, formam espécies de radicais fortemente oxidantes, como o permanganato (MnO_4^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), sulfato (SO_4^{2-}), e principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), em função do seu alto potencial padrão de redução ($E^0 = 2,73 \text{ V}$). Sua capacidade de oxidação abrange uma ampla variedade de compostos orgânicos, de forma não seletiva, o que confere aos POAs significativa eficiência na degradação de um grande número de poluentes (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; YANG *et al.*, 2019).

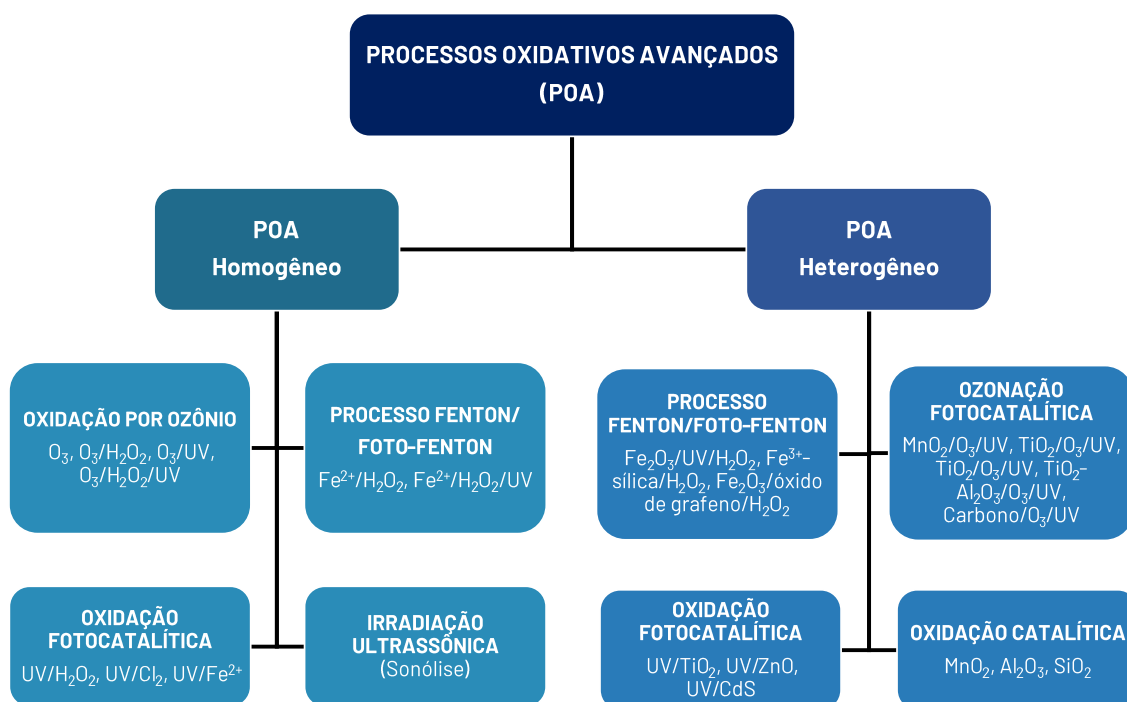
A pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas nos POAs são fundamentais para a criação de soluções mais eficientes e sustentáveis no tratamento de água e efluentes. O uso de radicais hidroxilas nesses processos é uma opção

eficiente, pelo fato de gerar subprodutos menos nocivos ao meio ambiente. No caso da degradação completa do composto orgânico, espera-se formar dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos, conforme a reação apresentada na Equação 4 (BOCZKAJ *et al.*, 2017; SHAHIDI *et al.*, 2015).



Vários métodos são capazes de gerar radicais $\text{HO}^\bullet$ e de degradar totalmente poluentes orgânicos através da geração de radicais (SARAVANAN *et al.*, 2022), incluindo processos baseados em radiação UV ($\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), processos de oxidação química ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidação fotocatalítica (UV/Solar na presença de semicondutores como TiO_2 e ZnO etc.), processos Fenton e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), etc. (SOUFI *et al.*, 2021). A Tabela 4 lista os diferentes tipos de POAs, seus principais poluentes tratados por cada um deles, e suas respectivas vantagens e desvantagens. Além disso, os POAs podem ser classificados quanto ao tipo de sistema (homogêneo ou heterogêneo), como mostrado na Figura 11.

Figura 11. Diferentes tipos de POAs para degradação de corantes em soluções aquosas homogêneas e heterogêneas



Fonte: Autoria própria baseado em PERAMUNE *et al.*, 2022.

Tabela 4. Aplicação dos diferentes tipos de POAs nos principais poluentes e suas respectivas vantagens e desvantagens

Tipo de POA	Principais poluentes tratados	Vantagens	Desvantagens
Oxidação por ozônio	Compostos ativos estrogênicos, manganês, ferro e cobre.	Maior potencial de oxidação em relação ao cloro; Poderoso oxidante; Inibe bactérias e fungos; Fonte renovável.	Dosagem de alta concentração necessária; Caro; Processo complexo.
Oxidação eletroquímica	Compostos organofosforados e lixiviados de aterros sanitários.	Remove compostos altamente tóxicos; Nenhum subproduto perigoso; Novos contaminantes tratados; Nenhum catalisador adicional é necessário.	Fonte de energia necessária; Manutenção do eletrodo; Demorado.
Oxidação Fenton	Pesticidas, fenóis, formaldeído, produtos químicos de borracha e BTEX	Alta remoção orgânica; Alta performance; H₂O₂ quebra facilmente; Operado em temperatura e pressão ambiente.	Pode produzir lama ferrosa; pH complexo: para oxidação é 3,5 e para coagulação é 7,0; Risco no armazenamento e manuseio de reagentes.
Fotólise e fotocátalise	Poluentes orgânicos - Compostos farmacêuticos, pesticidas, óleo, corantes têxteis e graxa.	Usa fonte de energia natural; Baixo catalisador usado; Custo mínimo; Alta estabilidade física.	pH baixo necessário; Dificuldade no isolamento do catalisador; Absorção seletiva ruim.
Radiação	Poluentes orgânicos e patógenos	Acelerador de alta potência; A radiação UV induz a síntese de vitamina D; Usado no cultivo hidropônico; Desinfetante mais forte.	Os metais pesados devem ser removidos fisicamente; Fonte de alimentação contínua necessária (exceto sob o sol).
Sonólise	Compostos tóxicos persistentes e solvente orgânico-água	Nenhum produto químico usado Medicamentos removidos Reação de curta duração	As máquinas sofrem rasgos e desgastes Baixa eficiência Alto custo

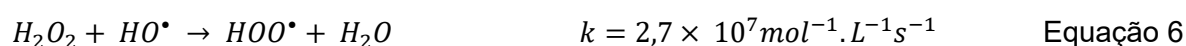
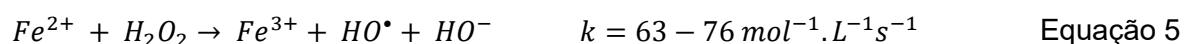
Fonte: Autoria própria baseado em SARAVANAN *et al.*, 2022.

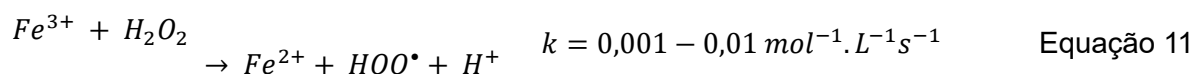
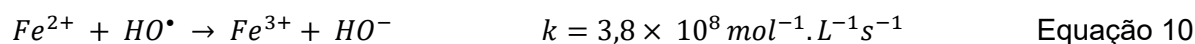
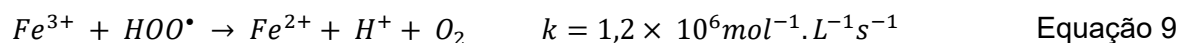
Dentre os POAs apresentados na Tabela 4 e Figura 11 destaca-se as reações de oxidação do tipo Fenton, que é um dos POA comumente empregados no tratamento de efluentes (PERAMUNE *et al.*, 2022).

2.8.1 Sistema Fenton

Os processos do sistema Fenton destacam-se pelas suas vantagens, como a simplicidade dos equipamentos, as condições brandas de operação empregadas, o curto tempo de reação, a alta eficiência de degradação, ausência de limitações de transferência de massa, a aplicabilidade geral e a não seletividade com compostos orgânicos e inorgânicos (SOUFI *et al.*, 2021). Descrita pela primeira vez por H. J. Fenton em 1894, a técnica se baseia na produção de radicais hidroxila em um sistema homogêneo, a partir da presença de peróxido de hidrogênio e de íons Fe^{2+} em meio ácido. A utilização de peróxido de hidrogênio em reações Fenton é segura, fácil de manusear e não apresenta riscos ambientais de longo prazo, pois ele se decompõe facilmente em água e oxigênio. O ferro é um material econômico, seguro e ecologicamente correto, o que o torna uma escolha favorável (SARAVANAN *et al.*, 2022).

O processo de geração de radicais ocorre através de uma série de reações redox descritas pelas Equações 5-11. Inicialmente, o Fe^{2+} reage com o H_2O_2 (Eq. 5) para gerar o radical hidroxila. O papel do radical hidroxila é de reagir com o peróxido de hidrogênio para produzir o radical hidroperoxila (HOO^*) (Eq. 6). Como reações intermediárias dos radicais hidroperoxila (Eq. 7-9), os HOO^* podem reagir com o peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila (Eq. 7); o HOO^* pode reagir com os radicais HO^* para produzir oxigênio (O_2) (Eq. 8); os HOO^* formados podem reagir com Fe^{3+} para regenerar o Fe^{2+} e produzir O_2 (Eq. 9). É importante notar que o Fe^{2+} atua tanto como promotor quanto como eliminador de radicais, conforme mostrado nas Equações 10 e 11 (COSTA *et al.*, 2006; PERAMUNE *et al.*, 2022).





O processo de regeneração de Fe^{2+} é um fator limitante do processo, conforme descrito na Equação 11, na qual ocorre a redução dos íons férricos em excesso de peróxido de hidrogênio. Essa reação é conhecida como Fenton-like e é mais lenta que a reação clássica de Fenton (Equação 5), permitindo, assim, um mecanismo cíclico efetivo para a regeneração de Fe^2 (PERAMUNE *et al.*, 2022).

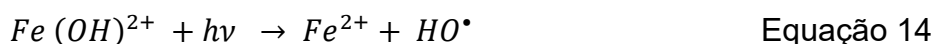
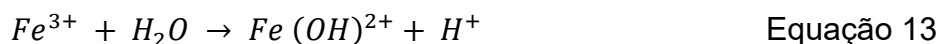
Além da regeneração de íons ferrosos, a reação também produz radicais $HOO^{\bullet}$, que podem atacar contaminantes orgânicos, embora sejam menos reativos e possui menor poder de oxidação em comparação com o $HO^{\bullet}$, o que torna as reações mais lentas e resulta na acumulação de Fe^{3+} no meio. Como consequência, ocorre a formação de lama ferrosa na forma de hidróxido de ferro (III) ($Fe(OH)_3$). Pesquisas anteriores indicaram que os níveis de pH próximos a 3 são ideais para as oxidações de Fenton. Quando o pH é menor que 2,8, os íons H^+ reagem com os radicais $HO^{\bullet}$, formando H_2O (Equação 12), enquanto que, em pH maiores que 3,2, os íons Fe^{3+} formam compostos de hidróxido de ferro, conhecidos como lodo, resultando em uma diminuição na eficiência da degradação (PERAMUNE *et al.*, 2022).



Para garantir a eficiência do processo de Fenton, é fundamental avaliar não somente o valor de pH, mas também as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} e sua proporção ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$). Concentrações excessivas desses reagentes podem reagir com $HO^{\bullet}$ e prejudicar significativamente a reação de degradação do corante. Além disso, é importante levar em conta a eliminação do ferro no ambiente. O padrão estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 é de $15 mg.L^{-1}$ para lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). Portanto, é fundamental garantir que as concentrações de ferro nos efluentes tratados não ultrapassem esse limite após o processo de Fenton. Com a utilização de radiação ultravioleta (UV) no sistema Fenton, há um aumento na eficiência do processo, que passa a ser denominado foto-Fenton

2.8.2 Sistema foto-Fenton

No sistema foto-Fenton, a radiação UV é associada às reações Fenton. Nele a radiação UV é capaz de transformar Fe^{3+} em Fe^{2+} (Equação 13 e 14) em um sistema homogêneo, além de promover a fotólise do peróxido de hidrogênio, gerando mais radicais hidroxila *in-situ* (Equação 15) (CLARIZIA *et al.*, 2017; SOUFI *et al.*, 2021).



A fotocatalise é uma opção atraente dentre os diferentes esquemas de tratamento para a contaminação da água, devido ao seu baixo custo, alta eficiência e potencial comprovado na purificação de diferentes contaminantes. Pode-se utilizar radiação artificial ou natural, como a energia solar para oxidar ou reduzir contaminantes, estimulando a transferência de elétrons de um fotocatalisador semicondutor. O fator mais importante para o sucesso da fotocatalise é o fotocatalisador, que atua na conversão da energia solar em energia química e ajuda a degradar os poluentes (LONG *et al.*, 2020).

Apesar das desvantagens encontradas pelo processo Fenton homogêneo tradicional, o processo Fenton recebe atenção com mais ênfase nos processos heterogêneos, nos quais catalisadores sólidos à base de ferro foram usados em vez de sais de ferro solúveis.

O sistema Fenton heterogêneo apresenta diversas vantagens em relação à reação homogênea, como: a capacidade de utilizar catalisadores sólidos recicláveis, que podem ser facilmente separados da solução (HE *et al.*, 2016; SOON e HAMEED, 2011). Esse processo opera em uma ampla faixa de pH, dispensando a necessidade de ajuste do pH do efluente antes do descarte no meio ambiente. A taxa de reação pode ser ainda aumentada pela aplicação de uma fonte de irradiação ultravioleta, caracterizando um processo foto Fenton heterogêneo (ALEKSIC *et al.*, 2010; LOFRANO *et al.*, 2009).

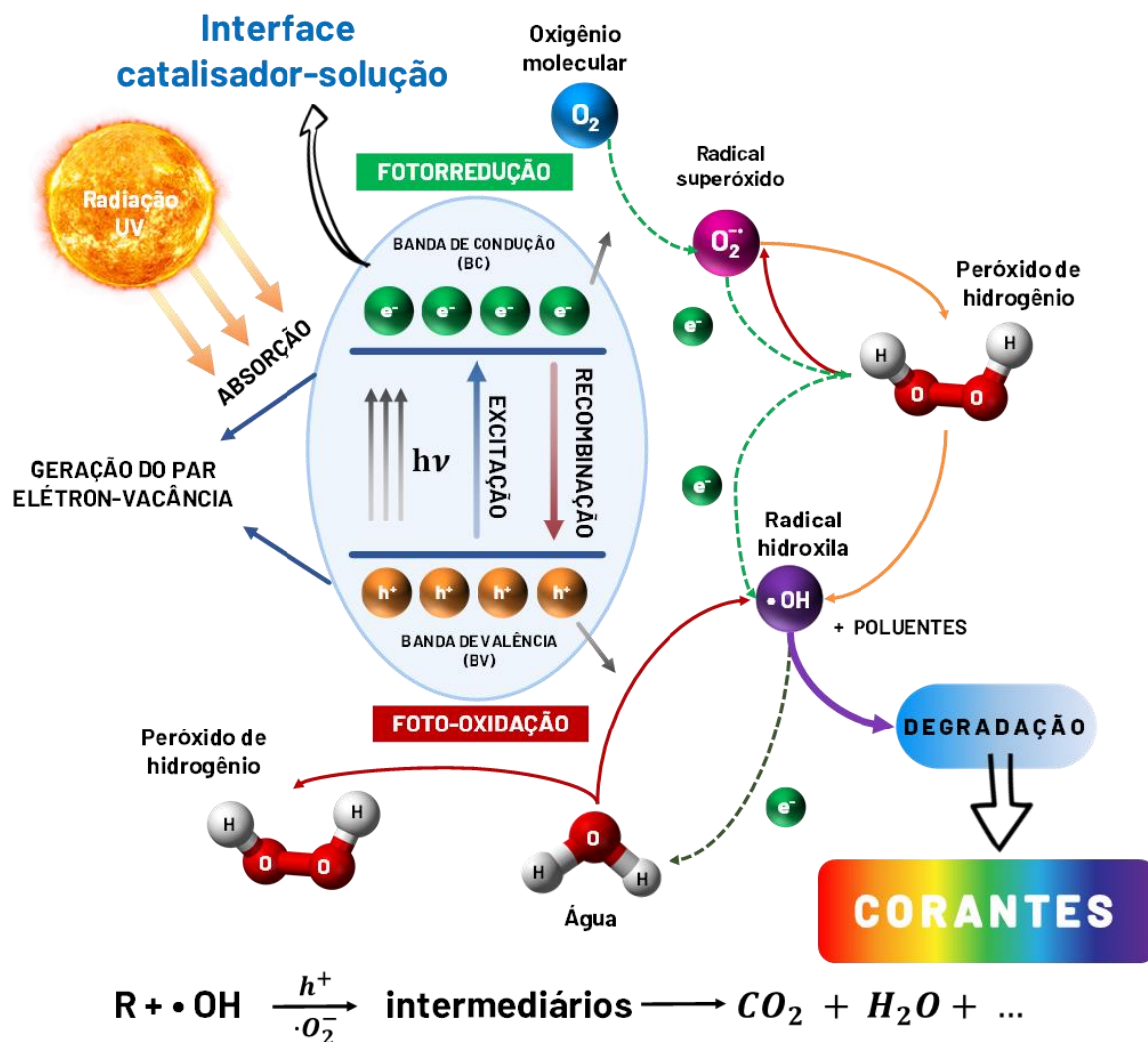
As desvantagens apresentadas pelo sistema Fenton, em certa parte podem ser resolvidas por sistemas foto Fenton. Estudos recentes apontam que a presença de ferro (III), peróxido de hidrogênio e radiação UV-visível permitem estender os processos foto Fenton convencionais ao pH neutro ou quase neutro (PERAMUNE *et al.*, 2022).

2.8.3 Sistema foto-Fenton heterogêneo

O processo foto Fenton heterogêneo é um tipo de reação de oxidação de Fenton que utiliza um catalisador sólido sob irradiação de luz visível ou ultravioleta (UV). Embora tenha sido descoberto cerca de 100 anos após a reação clássica de Fenton homogênea, o processo foto Fenton heterogêneo é conhecido por sua eficácia em degradar compostos orgânicos refratários presentes em água ou no solo, como os corantes, agrotóxicos, medicamentos e outros (PIGNATELLO, 1992; SOUFI *et al.*, 2021).

Neste caso, a fonte de ferro usada como catalisador pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos, minerais, partículas de sílica contendo ferro e ferro adsorvido em adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas. Como o catalisador utilizado é um sólido, ele constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. A reação química ocorre na interface entre as duas fases. A fotocatalise heterogênea se baseia no uso de fotocatalisadores semicondutores. No catalisador semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta). Os fotocatalisadores utilizam a energia da luz ($h\nu$) para realizar reações de oxidação e redução. Quando a energia de irradiação é igual ou ultrapassa a energia de energia de banda de separação (*band-gap*) — diferença de energia entre as bandas BV e BC—, os elétrons (e^-) são promovidos da BV para a BC e deixam buracos (h^+) originando um par elétron-vacância (e^-/h^+). Os elétrons podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de foto-oxidação e fotorredução, conforme ilustrado na Figura 12 (LONG *et al.*, 2020; ZARE *et al.*, 2021).

Figura 12. Diagrama esquemático ilustrando o princípio da fotocatalise com o uso de um fotocatalisador heterogêneo

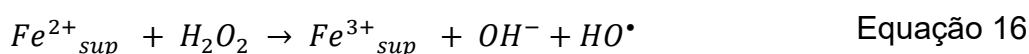


Fonte: Autoria própria, baseado em LONG *et al.*, 2020; ZARE *et al.*, 2021.

As reações de foto-oxidação podem acontecer entre a vacância da BV e os grupos hidroxila ou água para formar radicais hidroxila. O radical hidroxila produzido é o oxidante primário na oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos. Reações sucessivas entre o $HO^\bullet$ e os contaminantes orgânicos (R) eventualmente levam à oxidação completa para a formação de CO_2 e H_2O (LONG *et al.*, 2020; ZARE *et al.*, 2021). Enquanto isso, o elétron promovido para a BC realiza as reações de fotorredução, na qual o O_2 molecular, radical superóxido e o peróxido de hidrogênio podem capturar esse e^- e gerar os radicais $HO^\bullet$, diminuindo assim a recombinação, que é o retorno desse elétron para a vacância (LONG *et al.*, 2020; ZARE *et al.*, 2021).

No sistema, o H_2O_2 pode captar elétrons e diminuir a recombinação nas vacâncias, melhorando o desempenho fotocatalítico na presença de H_2O_2 e luz visível. Os efeitos combinados das reações citadas anteriormente melhoram a degradação dos poluentes.

Além das reações citadas acima, ocorrem as reações Fenton na superfície do catalisador. A reação da Equação 16 representa a geração de radicais hidroxilas nas reações heterogêneas, que ocorrem entre a superfície de Fe^{2+} (Fe^{2+}_{sup}) e H_2O_2 (LIN; GUROL, 1998):



As reações de Fenton heterogêneo envolvem a abstração de átomos de H a partir de ligações C-H, N-H ou O-H, bem como a adição de $HO^\bullet$ a ligações insaturadas como ligações C=C ou anéis aromáticos (PIGNATELLO *et al.*, 2006; XU e WANG, 2012).

Os nanomateriais com estrutura de espinélio, como as ferritas de metais de transição são amplamente utilizados como catalisadores de Fenton heterogêneos devido à sua abundância, baixo custo, alta atividade catalítica, grande área superficial, seletividade e propriedades de mobilidade de oxigênio na superfície, condutividade elétrica e estabilidades térmica, mecânica e química. Suas propriedades magnéticas permitem que sejam facilmente separados do meio reacional de maneira rápida e econômica. A combinação desses catalisadores heterogêneos com fontes externas de energia pode acelerar significativamente a degradação de poluentes utilizando a reação foto-Fenton heterogênea (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013; SOUFI *et al.*, 2021).

2.9 APLICAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES FOTO-FENTON PARA A REDUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Na era de rápida industrialização global, a poluição da água se tornou um problema cada vez mais sério e urgente em todo o mundo. A catálise foto-Fenton tem atraído grande interesse como um método simples, eficiente e limpo para tratar águas contaminadas. Em comparação com os diferentes materiais à base de ferro utilizados como catalisadores em Fenton heterogêneo e foto-Fenton, as ferritas de espinélio são as mais ecológicas, estáveis, reutilizáveis e fáceis de separar do sistema de reação. Entre os catalisadores de foto-Fenton, a ferrita de cobalto tem sido estudada por suas muitas vantagens, tais como: boa estabilidade à luz, ampla gama de utilização de luz visível, reciclabilidade magnética, economia de preço e resistência à corrosão. As posições flexíveis e mudanças de valência dos cátions metálicos na estrutura do espinélio CoFe_2O_4 proporcionam abundantes sítios ativos de superfície e alta atividade catalítica de Fenton (WANG *et al.*, 2023).

Ao realizar uma pesquisa abrangente em todos os campos disponíveis na base de dados *Web of Science* utilizando os termos "*cobalt ferrite*", " CoFe_2O_4 ", "*photo-Fenton*" e "*organic*", foram encontrados apenas 11 artigos publicados entre os anos de 2015 e 2022. A limitada quantidade de estudos destaca a importância do avanço em pesquisas nessa área e a sua potencialidade para novas descobertas inovadoras.

Irani *et al.* (2015) sintetizaram ferrita de cobalto utilizando o método de aquecimento por micro-ondas e compararam a eficácia dos processos de adsorção e foto-Fenton na remoção de fenol e paracetamol de soluções aquosas, concluindo que o processo foto-Fenton é uma alternativa para o tratamento de resíduos com concentrações iniciais mais altas de fenol e paracetamol. Qiu *et al.* (2016) produziram compósitos de ferrita de cobalto e óxido de grafeno ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$) e aplicaram nas reações foto-Fenton para degradação do corante alaranjado de metila, obtendo taxa de degradação de 78% em 30 min no pH 9,0. Moura *et al.* (2017), realizaram foto-Fenton heterogêneo usando 30 mg de CoFe_2O_4 como catalisador, em pH 3,0, e 8 mL de H_2O_2 , obtendo a porcentagem de eficiência de degradação igual a 61,5%, 87,3% e 87,7% para Fe_3O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-R}$ (reagente comercial) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LiBs}$ (reciclada de

bateria), respectivamente, após 420 minutos, demonstrando que a dopagem melhorou a eficiência das reações (IRANI *et al.*, 2015; MOURA *et al.*, 2017; QIU *et al.*, 2016).

Vinoshia e Das (2018) sintetizaram nanopartículas de ferrita de cobalto pela rota de coprecipitação e as utilizaram na degradação foto-Fenton do corante azul de metileno, obtendo uma taxa de degradação de quase 99,3% em 75 minutos (ANNIE VINOSHA; JEROME DAS, 2018; QIU *et al.*, 2016). Kalam *et al.* (2018) empregaram o método solvotérmico modificado para preparar nanopartículas de ferrita de cobalto, que foram utilizadas na degradação do azul de metileno na presença de H₂O₂ e luz visível, resultando em 80% de degradação em 140 minutos (KALAM *et al.*, 2018).

Souza *et al.* (2021) sintetizaram ferrita de cobalto por um novo e não convencional procedimento de coprecipitação seguido por um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, empregando-a na degradação foto-Fenton da lignina, obtendo a degradação de 25% da lignina após 4 horas de reação. Gerbaldo *et al.* (2022) utilizaram ferrita de cobalto para degradar 86 a 83% de 40 ppm de diclofenaco de sódio em 4 h. Os autores concluíram que o processo fotocatalítico ocorre via mecanismo radical e que ocorreu a formação de pequenas moléculas de ácido, como ácido oxálico e ácido acético, como subprodutos da fotodegradação do diclofenaco de sódio. A cinética da reação obtida pode ser descrita pelo modelo de primeira ordem com um coeficiente de correlação linear $R^2 > 0,95$ (DE SOUZA *et al.*, 2021; GERBALDO *et al.*, 2022).

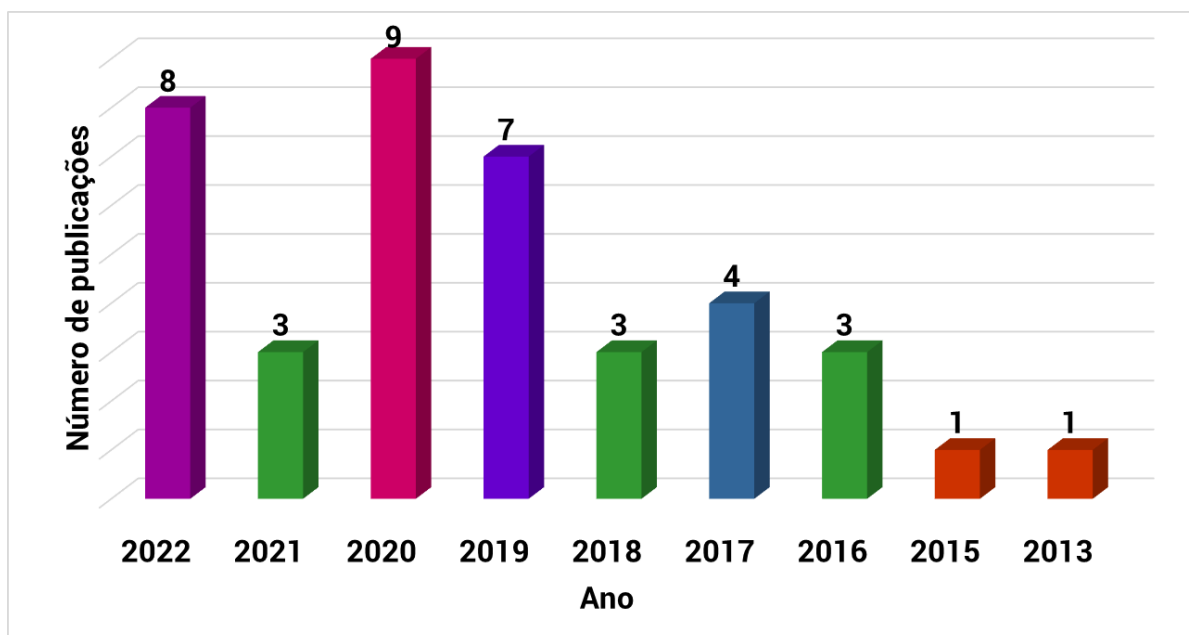
2.10 APLICAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO

Os sensores eletroquímicos são dispositivos capazes de mensurar o comportamento de uma determinada espécie química em um sistema e/ou mensurar a sua concentração por meio de técnicas eletroquímicas. As técnicas eletroquímicas têm se mostrado uma importante ferramenta analítica para a detecção de diversos analitos de interesse alimentício, farmacêutico, ambiental e clínico, devido à sua alta sensibilidade, baixo custo e características portáteis (análise *in loco*). Apresenta facilidade de automação em virtude da medição de sinais elétricos, possibilidade de se realizar a especiação de íons metálicos em certos casos e a compatibilidade ambiental também conferem aos métodos eletroanalíticos uma posição de destaque no contexto da química analítica (GONÇALVES *et al.*, 2022).

O mecanismo geral do funcionamento de um sensor eletroquímico se baseia em um estímulo de sinal eletroquímico no meio a ser analisado, o que leva a uma resposta que é registrada e transformada em uma informação mensurável. Geralmente o sistema de detecção eletroquímica de um sensor envolve o uso de três eletrodos (de trabalho, de referência e auxiliar), onde ocorrem reações redox do analito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, gerando um sinal elétrico diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas investigadas (GONÇALVES *et al.*, 2022).

Conforme relatado no item 2.6, as ferritas são materiais com aplicações notáveis. Nos últimos anos, diferentes ferritas de espinélio (MFe_2O_4) de Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} tem sido utilizada como eletrodos de trabalho modificados e aplicadas como sensores eletroquímicos. Dentre elas se destaca a ferrita de cobalto que é objeto de estudo neste trabalho. Quando se pesquisa os termos “cobalt ferrite”, “ CoFe_2O_4 ” e “*electrochemical sensor*” em todos os campos na base de dados *Web of Science* encontram-se 39 resultados de artigos publicados entre os anos de 2013 e 2022 conforme apresentado na Figura 13. Estes dados demonstraram desempenhos eletroquímicos interessantes e sua tendência inovadora, devido ao crescente número de publicações sobre esse tópico nos últimos anos (a diminuição do número de artigos em 2021 pode ser efeito do período de pandemia).

Figura 13. Contagem de registros de publicações por ano de publicação referente à pesquisa das palavras “cobalt ferrite”, “CoFe₂O₄” e “electrochemical sensor” na base de dados *Web of Science*



Fonte: WEB OF SCIENCE, 2023 (adaptado)

Os sensores eletroquímicos são avaliados em termos de sensibilidade e seletividade ao analito de estudo. Esses parâmetros são diretamente afetados pelas propriedades eletroquímicas do material e pela reação de superfície que ocorre durante a interação entre a solução contendo o analito e a superfície do eletrodo, modificada com o material sensor. Como sua atividade e desempenho são determinados por reações eletroquímicas de superfície, as características físico-químicas dos materiais são determinantes para a eficiência dessas reações (LEAL *et al.*, 2022).

Os sensores eletroquímicos de ferritas podem ser formados pela sua associação com grafeno, carbono vítreo, nitreto de carbono, líquidos iônicos, nanopartículas de metais nobres, óxidos de metais de transição e outros materiais para produzir respostas sinérgicas notáveis à atividade eletroquímica. As aplicações mais comuns relatadas na literatura do uso de sensores eletroquímicos são baseadas na determinação de peróxido de hidrogênio, glicose, bisfenol-A medicamentos, pesticidas e ácido ascórbico (LEAL *et al.*, 2022).

Ferritas de cobalto tem sido utilizadas como sensores eletroquímicos de variadas substâncias como a guanina (HOANG *et al.*, 2022); ácido úrico (CHARAN; SHAHI, 2016); bisfenol-A (AVAN; FILIK, 2018); paracetamol (ASADPOUR-ZEYNALI; LOTFI, 2019); quitosana (KATOWAH *et al.*, 2019); entre outros. O ácido L-ascórbico apresenta boa relevância para sistemas bioquímicos, farmacológicos, eletroquímicos, processamento de alimentos e outros, sendo suas propriedades redox uma das características químicas de maior interesse (FORNARO; COICHEV, 1998).

O trabalho desenvolvido tem como grande diferencial em relação aos estudos anteriormente citados o fato de que, enquanto na literatura foi empregado um reagente comercial para produzir as ferritas, neste trabalho a ferrita de cobalto foi sintetizada a partir de materiais reciclados. Adicionalmente, as propriedades do novo material produzido a partir de rejeitos foram investigadas como sensor eletroquímico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é reciclar o material ativo do cátodo de baterias de íon-Li exauridas (MAC) e o rejeito de minério de ferro (RMF) provenientes do rompimento da barragem de Fundão para produzir ferritas de cobalto e testar suas propriedades multifuncionais.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar o pré-tratamento das amostras para obtenção dos materiais reciclados em condição adequada para uso.
- Determinar a composição cristalina e química do material ativo cátodo das baterias exauridas de íon-Li por DRX e ICP OES.
- Realizar a caracterização específica do RMF dos materiais reciclados para conhecimento de sua composição cristalina (DRX), química (FAAS), granulométrica; textural e teor de matéria orgânica.
- Promover a lixiviação ácida dos materiais reciclados pelo processo hidrometalúrgico.
- Sintetizar a ferrita de cobalto reciclada (CoFe_2O_4 -reciclada) a partir das soluções lixiviadas dos materiais reciclados pelo método sol-gel.
- Realizar a caracterização cristalina (DRX); morfológica (MEV e MET) e química (ICP OES) da ferrita de cobalto reciclada.
- Estudar a propriedade fotocatalítica da CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador em reações foto Fenton heterogêneo na descoloração do corante azul de metileno por radiação solar e realizar estudos de eficiência de descoloração; estudo cinético da reação; caracterização da CoFe_2O_4 -reciclada por FTIR antes e depois da catálise; caracterização da solução final depois da catálise por ICP OES.
- Estudar a propriedade eletroquímica da CoFe_2O_4 -reciclada como sensor eletroquímico não enzimático do ácido ascórbico pelo preparo de um eletrodo de trabalho modificado pela CoFe_2O_4 -reciclada ($\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada) e estudo por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo da amostra de bateria de íon-Li

4.1.1 Coleta e triagem da bateria

Selecionou-se uma amostra de LiB de *notebook* da marca SAMSUNG® de eletrólito sólido (polímero) formada por células do tipo bolsa, cujas especificações estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Especificações da amostra de bateria utilizada no trabalho.

Descrição	Especificações
Tipo	Bateria recarregável de Li-polímero
Marca	Samsung®
Potencial	7,4 V
Quantidade de células	4 unidades
Capacidade energética	45 Wh
Capacidade energética específica	5.950 mAh
Identificação do produto	AA-PBYN4AB
Ano de fabricação	2012
Origem	Fabricada na Coreia e embalada na China

4.1.2 Pré-tratamento da amostra de bateria de íon-Li

O procedimento de pré-tratamento da amostra de LiB para a obtenção do pó do material ativo do cátodo é composto por 3 etapas:

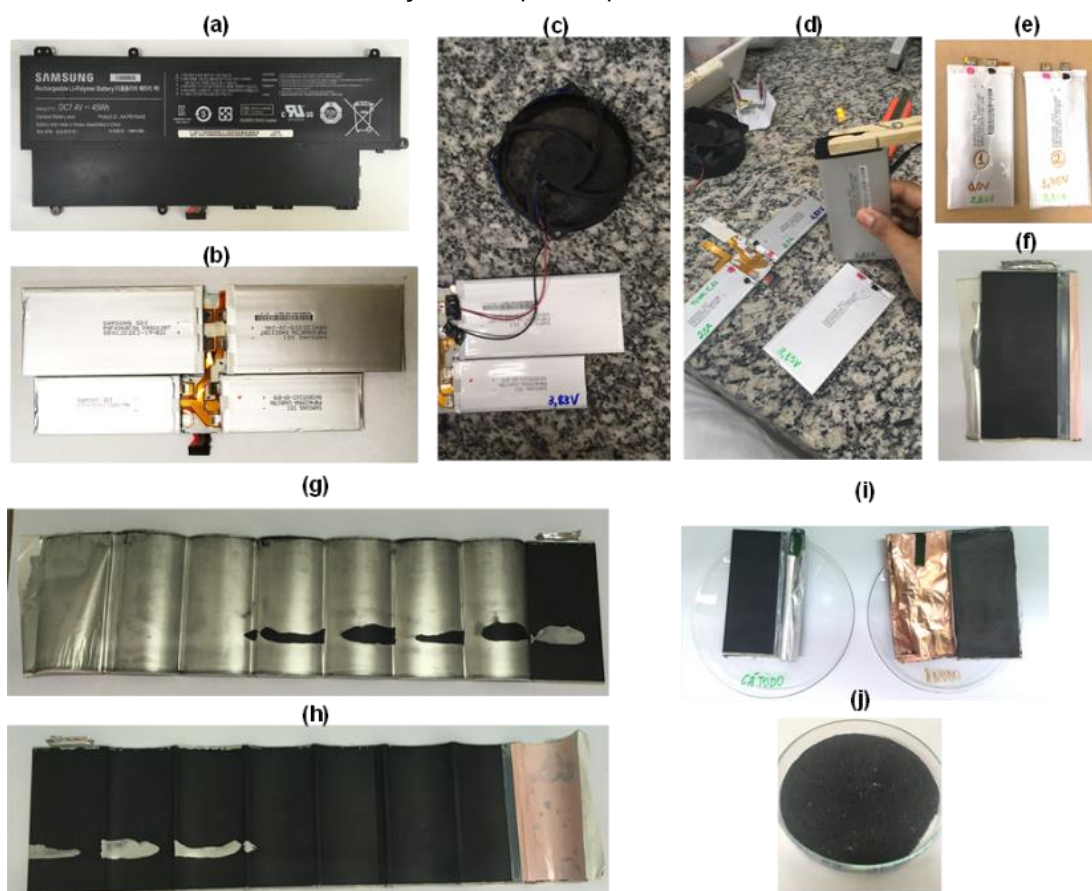
- 1ª) Descarregamento completo das células;
- 2ª) Desmantelamento manual;
- 3ª) Obtenção do pó do MAC em condições adequadas para uso.

O esquema completo das etapas de pré-tratamento da LiB que foi realizado está apresentado na Figura 14. Após a seleção da bateria a ser utilizada neste trabalho (Fig. 14a) conforme a Tabela 5, ela foi desmantelada manualmente para remoção da capa de plástico externa (Fig. 14b). Em seguida, mediu-se a carga remanescente das células com um multímetro digital DT830B (HILTEX, EUA), e procedeu-se com o descarregamento completo das células. O processo de descarregamento deve ser feito para evitar riscos de curto-circuito interno e consequentemente uma explosão, devido à presença de carga remanescente e eletrólito inflamável. Com uma carga remanescente de 5,02 V, inicialmente as duas maiores células foram descarregadas usando um *cooler* de CPU (Fig. 14c). Após a diminuição desta carga para 3,83 V em

7 dias, separou-se as células para a descarga de cada unidade contendo nas células maiores: célula 1 com 2,82 V e célula 2 com 3,15 V. Esse processo foi mais lento, pois foi necessário utilizar uma pequena lâmpada de LED de 2,2 V (Fig. 14d), totalizando cerca de 5 semanas para o descarregamento completo da amostra empregada neste trabalho.

O desmantelamento manual é feito para a separação física das células (Fig. 14e) e dos seus componentes (Fig. 14f): invólucro (capa de plástico), separador polimérico, cátodo e ânodo (Fig. 14g e 14h). Na Fig. 14i tem-se as fitas contendo o cátodo (esquerda) e o ânodo (direita). A fita contendo o material ativo do cátodo foi seca em estufa (Nova ética, Brasil) a 120 °C por 24 h, para eliminação de solventes orgânicos (BARBIERI *et al.*, 2014). Posteriormente, o pó do material ativo do cátodo foi facilmente desprendido do coletor de corrente polimérico por atrito manual da fita polimérica, e macerado utilizando almofariz de ágata com pistilo para homogeneização e redução do tamanho das partículas (Fig. 14j).

Figura 14. Etapas do pré-tratamento da amostra de bateria de íon-Li polímero para obtenção do pó do material ativo do cátodo em condições adequadas para uso



Fonte: Autoria própria.

4.2 Preparo da amostra de rejeito da mineração de ferro

4.2.1 Coleta e pré-tratamento da amostra

A amostra de rejeito da mineração de ferro foi fornecida pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) como parte do Projeto "Rede Candongas". O projeto visa transformar e valorizar os rejeitos dragados da barragem de Candongas após o desastre do Rio Doce. A coleta das amostras foi realizada de acordo com as recomendações da ABNT NBR 10007:2004 para amostragem de resíduos sólidos. O local de coleta foi o aterro de empilhamento de rejeito dragado na Fazenda Floresta, próxima à Usina Hidrelétrica Risoleta Neves (Usina de Candonga). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e enviadas à UFMG em 11 de outubro de 2018.

As amostras foram recebidas no Laboratório LabÁguas (LabPetro, UFES) em Vitória-ES no dia 31 de janeiro de 2019. Realizou-se o pré-tratamento baseado nas recomendações do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) (TEIXEIRA *et al.*, 2017). As amostras de rejeito continham alguns fragmentos de cascalhos (fração entre 2,0 mm e 20,00 mm), calhaus (fração entre 20,0 e 200,0 mm), e fragmentos grosseiros de material orgânico, como folhas e galhos (maior que 200,0 mm) (SANTOS *et al.*, 2018). Na Figura 15 estão apresentadas as imagens do material desde o recebimento (Fig. 15a), com coloração marrom escura e muitos aglomerados formando torrões. Através do destorroamento manual e mecânico pode-se realizar a cominuição dos torrões maiores. O processo de secagem ao ar livre durou 5 dias até se obteve o material completamente seco (Fig. 15b). A remoção dos fragmentos foi feita por peneiramento em peneiras de malha de 20 mm e de 2 mm. Após a remoção desses fragmentos por peneiramento em peneiras de malha 2 mm, obteve-se a fração correspondente à classificação de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) (Fig. 15c).

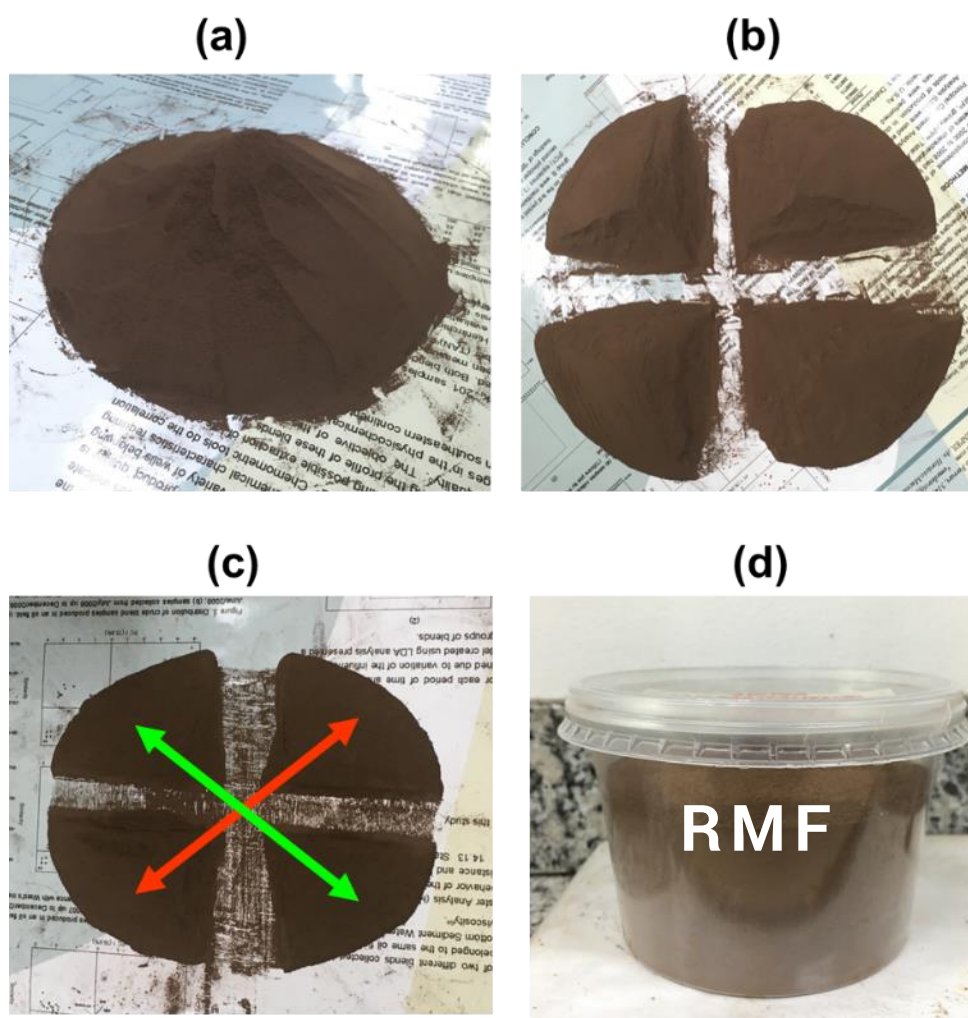
Figura 15. Imagem do rejeito de mineração nas principais etapas do pré-tratamento



Fonte: Autoria própria.

As etapas de quartejamento da amostra estão ilustradas na Figura 16. Na amostra pré-homogeneizada, efetuou-se o quartejamento por meio da construção de um cone (Fig. 16a) e da divisão em quatro partes iguais da amostra (Fig. 16b), sendo tomadas duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra e armazenadas as partes restantes (Fig. 16c). As partes que restaram foram misturadas totalmente e o processo de quartejamento foi repetido até que se obtivesse a quantidade desejada e representativa da amostra inicial (Fig. 16d).

Figura 16. Quartejamento da amostra de rejeito de mineração para obtenção da amostra em condições adequadas para uso



Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterização dos materiais reciclados (MAC e RMF)

4.3.1 Caracterização específica do rejeito da mineração de ferro (RMF)

4.3.1.1 *Análise granulométrica do rejeito da mineração de ferro*

O procedimento de separação das frações do rejeito de mineração consiste na dispersão física lenta da areia e dispersão química para manter as frações argila e silte em suspensão. A fração areia (0,053 a 2 mm) separada-por peneiramento e as frações silte (0,002 a 0,053 mm) e argila (menor que 0,002 mm) são separadas por sedimentação, considerando a velocidade diferencial de sedimentação dessas partículas, que ocorre em um meio viscoso sob ação da gravidade. O método utilizado neste trabalho foi adaptado baseando-se nas recomendações do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

a) Fração areia

Pesou-se 25,000 gramas da amostra, transferiu-se para um béquer de 400 mL, e 100 mL de água destilada ajustada à pH 10 com hidróxido de amônio (NH₄OH) foram adicionados e misturou-se usando um bastão munido de borracha na extremidade. A amostra foi dispersada durante 10 minutos sob onda ultrassônica utilizando um banho ultrassom *UltraCleaner* modelo 1400A (Unique, Brasil) para que as partículas menores que 2 mm se desprendessem dos fragmentos mais grossos. A solução foi colocada em repouso numa taxa de 4 segundos por centímetro de suspensão a temperatura ambiente para permitir a sedimentação da areia. Em seguida, a suspensão foi lentamente passada através de uma peneira de 0,053 mm (270 mesh) para promover a separação da fração areia da fração silte e argila. O sedimentado (areia) foi lavado com água até que esteja livre de silte e argila e por fim, transferido para um recipiente e levado para secar a 110°C na estufa (Nova ética), e posterior pesagem em uma balança analítica ED224S com precisão de $\pm 0,0001$ g (Sartorius Weighing Technology, Alemanha).

b) Fração silte e argila

A suspensão obtida anteriormente foi transferida para uma proveta de 1000 mL (com tampa) e seu volume completado utilizando água a pH 10. Agitou-se vigorosamente, deixou-se em repouso e durante as duas primeiras 24 h procedeu-se a coleta do sobrenadante por sifonamento, armazenando-se a suspensão. O volume

restante da proveta era completado a 1000 mL com água a pH 10 e agitada novamente. Em seguida, repetiu-se o processo até que a suspensão estivesse aparentemente límpida, indicando que toda a argila foi separada do silte, num intervalo de 42 minutos para cada centímetro de suspensão. A suspensão sobrenadante (argila) foi transferida para um balde plástico com identificação (fração $< 2.10^{-3}$ mm). Em seguida, foi transferido o sedimento (silte) para secagem em estufa a 110 °C e posterior pesagem. O teor da fração silte foi determinado considerando as massas obtidas de areia fina, areia grossa e argila, segundo a Equação 17:

$$\text{Teor de Silte} = \text{massa}_{\text{AMOSTRA}} - (\text{massa}_{\text{FRAÇÃO AREIA}} + \text{massa}_{\text{FRAÇÃO ARGILA}}) \quad \text{Equação 17}$$

c) Fração argila

No balde, adicionou-se HCl 1,0 mol.L⁻¹ para ajustar a suspensão ao pH 4,0 e promover a floculação da argila. Após a floculação, foi feito a sifonação e o líquido sobrenadante foi descartado. Adicionou-se água destilada ao balde, a solução foi centrifugada, e o sobrenadante descartado. Esse procedimento foi realizado mais três vezes para remoção do excesso de sais. Transferiu-se a argila para um recipiente para secagem a 110°C na estufa e posterior pesagem.

4.3.1.2 Classificação textural do rejeito da mineração de ferro

O rejeito foi classificado anteriormente por LEAL, 2018 de acordo com a NBR 6502:1995 em relação a seu índice de cor, tipo, e classificação granulométrica (LEAL, 2018). A textura foi identificada baseando-se no triângulo de textura de solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) (GROENENDYK *et al.*, 2015).

4.3.1.3 Determinação do teor matéria orgânica do rejeito da mineração de ferro

A quantificação da MO pela via seca em mufla por incineração foi realizada segundo orientações adaptadas do Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (2017) e do método normalizado ABNT NBR 13600:1996, na qual pesou-se um cadinho de porcelana vazio e seco, em seguida, após tara da balança analítica,

pesou-se aproximadamente 10,0 g do RMF (seco ao ar e previamente seco em estufa a 80°C por 4 horas). O conjunto (amostra + cadinho) foi transferido para forno mufla modelo LF00212 (Jung, Brasil) a 500°C por 1 hora. Decorrido este tempo, retirou-se o conjunto da mufla, colocou-se em dessecador até esfriar e pesou-se o conjunto (TEIXEIRA et al., 2017)(ABNT NBR 13600:1996, 1996; TEIXEIRA et al., 2017).

4.3.2 Caracterização dos materiais reciclados por DRX, ICP OES e FAAS

A difração de raios X (DRX) foi usada para caracterizar as amostras (material ativo do cátodo de LiBs e rejeito de minério de ferro) usando um difratômetro D8 Discover (Bruker, EUA) com radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), coletor de corrente de Cu e velocidade de varredura de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$ numa faixa de 2θ 10 a 90° . Para identificação das fases cristalinas foi consultada base de dados do *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS) utilizando as fichas *Powder Diffraction File* (PDF).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi usada para a determinação da composição química dos metais Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni e Zn no material ativo do cátodo. Pesou-se 0,2 g de pó do MAC e colocou-se para reagir com uma solução ácida de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 e H_2O_2 10 % (v/v) sob agitação magnética constante e aquecida a 80 °C por 2 h (MOURA et al., 2017), ao final a solução foi filtrada. A solução lixiviada foi utilizada para caracterização em um espectrômetro Optima 7000 Dual View (Perkin Elmer, EUA) com parâmetros operacionais determinados por Almeida et al., 2019 (ALMEIDA et al., 2019).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi usada para determinar a concentração de Fe no rejeito de minério de ferro por meio de um espectrômetro ZEE nit 700 (Analytik Jena, Alemanha) após digestão ácida de 0,1 g de material segundo procedimento experimental da EPA 3050B (USEPA, 1996).

4.4 Lixiviação ácida dos materiais reciclados

4.4.1 Lixiviação ácida do MAC

Uma massa de 3,009 g do MAC foi lixiviada em solução ácida de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 e H_2O_2 10 % (v/v) sob agitação constante a 80°C por 2 h, e em seguida foi filtrada (MOURA *et al.*, 2017). A solução lixiviada (massa de 1,9782 g) foi utilizada na síntese.

4.4.2 Lixiviação ácida do RMF

Uma massa de 12,020 g de RMF foi lixiviado em solução ácida de HCl e HNO_3 (3:1) sob agitação constante à $80 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2h, seguido de filtração (DONADIA, 2011). A solução lixiviada (massa de 4,3331 g) foi utilizada para a síntese.

4.5 Síntese da ferrita de cobalto reciclada pelo método sol-gel

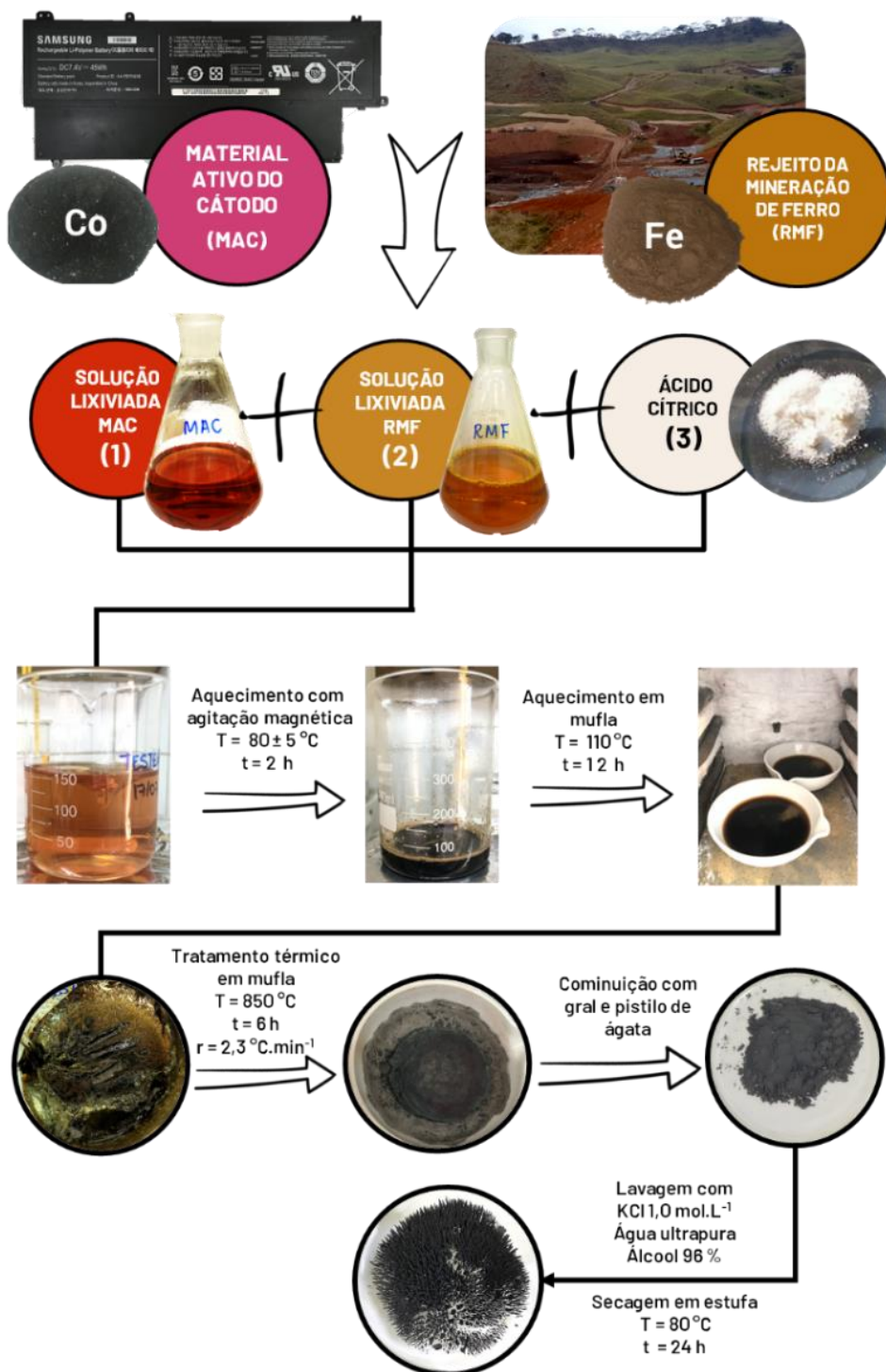
A ferrita CoFe_2O_4 –reciclada foi sintetizada a partir das soluções de lixiviação do material ativo do cátodo das LiBs, como fonte de Co, e do rejeito da mineração de ferro, como fonte de Fe. Após a misturar as soluções de lixiviação do MAC com a do RMF, adicionou-se ácido cítrico, como agente complexante para a formação do material precursor, segundo o método sol-gel. Para a formação do material precursor, as massas das soluções lixiviadas foram calculadas de acordo com a composição química determinada previamente no item 3.1, seguindo a proporção molar de 1:2:3 de Co, Fe e ácido cítrico, respectivamente.

Neste experimento, 100,0 mL da solução lixiviada do MAC (com 0,8902 g de Co), 300,0 mL de solução lixiviada do RMF (com 1,9497 g de Fe) e 8,8 g de ácido cítrico foram misturadas. A solução final teve o pH ajustado para 6,0 com NH_4OH (Neon, Brazil) (SHIRSATH *et al.*, 2018) e foi colocada sob agitação constante com aquecimento a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2 h até reduzir o volume e formar um gel. O gel foi seco a 110°C por 12 h em estufa (Nova Ética, Brasil), para eliminação dos solventes. O material precursor foi calcinado em forno mufla (LF 00212, JUNG, Brazil) a 850°C por 6 h (VENTURINI *et al.*, 2018) com taxa de aquecimento (r) de $2,3^\circ\text{C.min}^{-1}$. Em seguida, o material calcinado foi lavado com cloreto de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Synth,

Brazil), água ultrapura, álcool etílico a 96% (v/v) (Quimesp, Brazil) e seco em estufa (Nova Ética, Brazil) a 80 °C por 24 h (MAGNAGO *et al.*, 2019).

O esquema representativo de todo o procedimento experimental realizado está ilustrado na Figura 17.

Figura 17. Esquema do procedimento de síntese por sol-gel empregado na síntese da ferrita reciclada



Fonte: Autoria própria.

4.6 Caracterização da CoFe₂O₄-reciclada por DRX, MEV, MET, EDX, ICP OES e FTIR

A ferrita CoFe₂O₄-reciclada sintetizada teve sua composição cristalina caracterizada por difratometria de raios-X (DRX) usando um difratômetro D8 Discover (Bruker, EUA) com radiação K α Cu (λ = 1,54056 Å), coletor de corrente de Cu e velocidade de varredura de 0,01° min⁻¹ numa faixa de 2 θ 10 a 90°. Para identificação das fases cristalinas foi consultada base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) que utiliza fichas *Powder Diffraction File* (PDF).

Para caracterizar a morfologia da superfície da CoFe₂O₄-reciclada foram feitas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico JSM6610LV com aceleração ajustável de 300 V a 30 e filamento de tungstênio (JEOL, Japão), e microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um microscópio JEM1400 com resolução 120kV e filamento de LaB₆ (JEOL, Japão). Para a análise semiquantitativa elementar por energia dispersiva de raios-x (EDX) foi usado um detector XFlash® (Bruker, EUA) com resolução de energia de 121 eV acoplado ao MEV.

A determinação da composição química de Fe, Co, Li, Al e Cu da CoFe₂O₄-reciclada foi feita por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em um espectrômetro Optima 7000 Dual View (Perkin Elmer, EUA) após digestão ácida aberta utilizando ácido nítrico e ácido clorídrico em proporção 3:1. A análise foi feita utilizando os parâmetros operacionais descritos na Tabela 6. A calibração do método foi realizada por padronização externa em meio de ácido nítrico 2% v/v.

Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para verificar se houve adsorção do corante no material no processo de catálise usando um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 400, com acessório de ATR (reflectância total atenuada), resolução de 2 cm⁻¹ e número de *scans* igual a 32, nos momentos antes e depois da catálise.

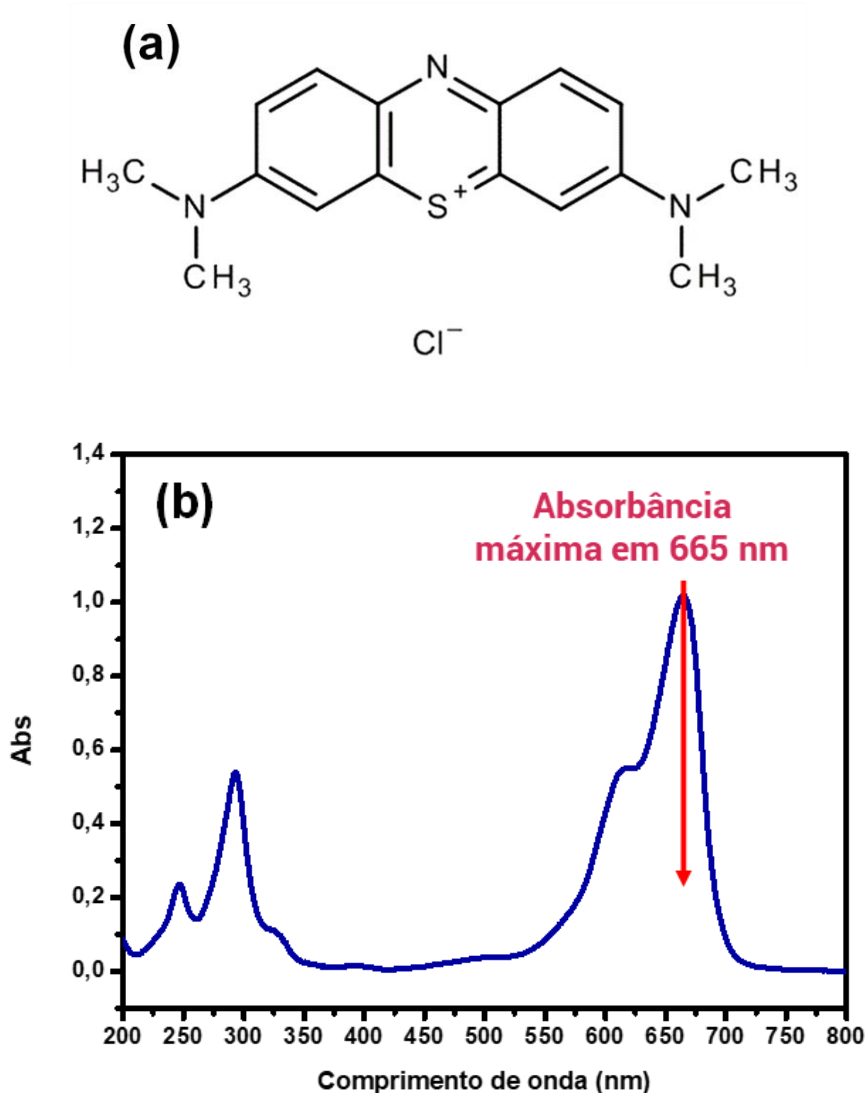
Tabela 6. Parâmetros e condições operacionais empregadas na análise por ICP OES.

Parâmetros operacionais	Condições operacionais
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
Potência de radiofrequência	1300 W
Fluxo de gás de plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo de gás de nebulização	0,8 L min ⁻¹
Fluxo de gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Taxa de aspiração da amostra	1,5 mL min ⁻¹
Configuração da visão de observação	Axial
Linhas Espectrais	Al - 396.153 nm, Co - 228.616 nm, Cu - 327.393 nm, Fe - 238.204 nm, Li - 670.784 nm, Mn - 257.610 nm, Ni - 231.604 nm, Zn - 206.200 nm.

4.7 Propriedade fotocatalítica da CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador na descoloração do corante azul de metileno

A descoloração do corante azul de metileno (AM) foi avaliada por reações de foto-Fenton heterogêneas com radiação solar utilizando a CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador. A atividade catalítica foi mensurada a partir do acompanhamento da sequência de espectros de absorção do grupo cromóforo da molécula do corante azul de metileno (Figura 18a) em seu comprimento de onda de absorção máxima. O comprimento de onda empregado para a medição da atividade fotocatalítica foi determinado medindo-se a absorção máxima de AM, que ocorre no comprimento de onda de característico de 665 nm (Figura 18b).

Figura 18. Representações da (a) molécula do corante azul de metileno e do (b) espectro UV do corante azul de metileno



A descoloração do corante azul de metileno pelo processo foto-Fenton heterogêneo foi realizada nas condições experimentais de volume de solução de AM, massa de catalisador, pH e concentração de peróxido de hidrogênio baseadas em MOURA et al., 2017. Uma representação das informações do procedimento experimental de fotocatalise está ilustrado na Figura 19.

Os experimentos foram realizados em triplicata utilizando 50,0 mL de solução de 30,0 mg.L⁻¹ de corante azul de metileno P.A. (Neon, Brasil) preparada em pH 3,0 acidificado com H₂SO₄ (Neon, Brasil), e H₂O₂ 0,03 mol.L⁻¹ (Neon, Brasil) submetidos à radiação solar (Figura 19a).

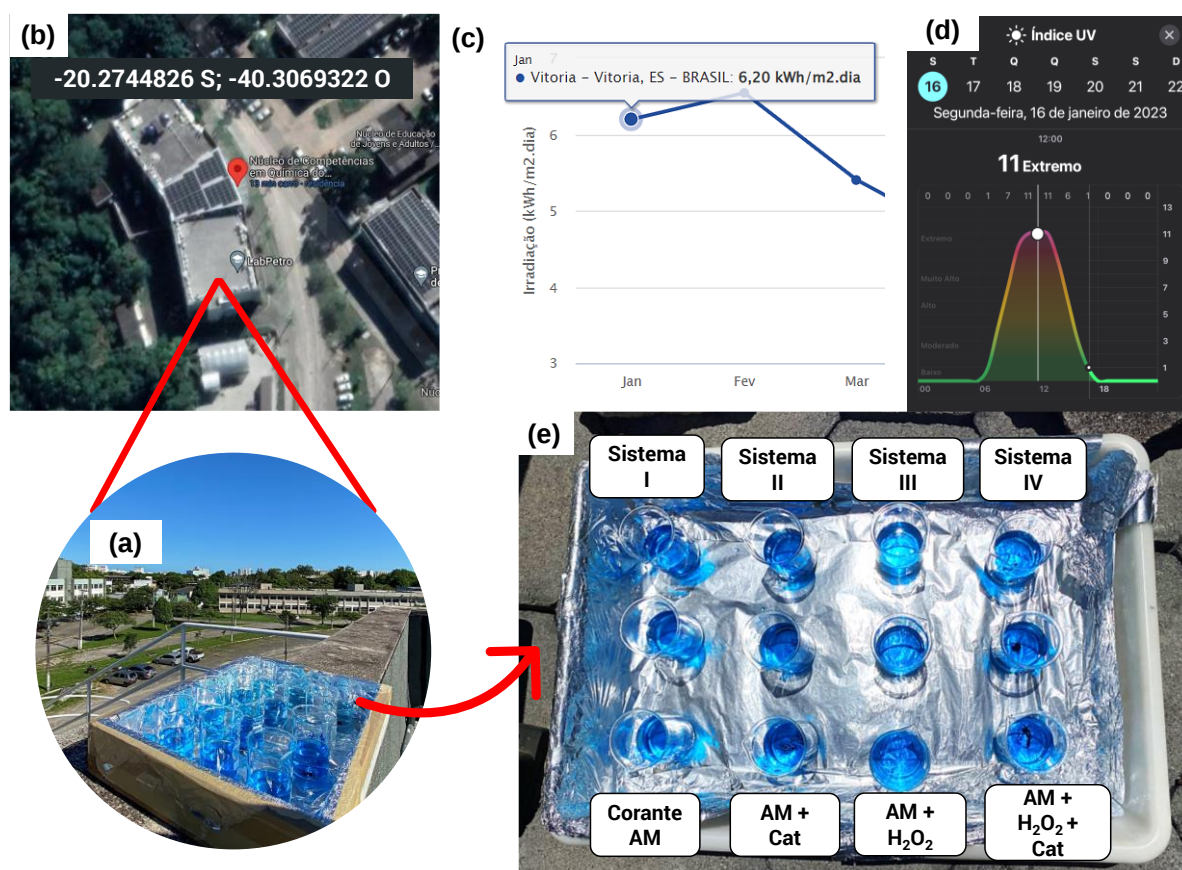
Os experimentos ocorreram na localidade do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCPQ/LabPetro-UFES), cujas coordenadas são latitude - 20.2744826 S e longitude -40.3069322 O (Figura 19b), em um dia com irradiação solar diária média de 6,20 kWh.m².dia (Figura 19c), durante horários com índice UV (IUV) que variaram entre 11 (extremo), 9 (muito alto) e 6 (alto) (Figura 15d) (CRESESB/CEPEL, 2023; INPE, 2023).

A fim de monitorar a cinética de descoloração do corante AM, as medições da reação fotocatalítica no comprimento de onda de excitação de 665 nm foram realizadas usando um espectrofotômetro UV/Visível modelo DR 5000 (HACH, USA) após tempos decorridos de 0, 15, 30, 45, 60 e 75 min para avaliação dos quatro sistemas (Figura 19d e 19e):

- Sistema I: Apenas 50,0 mL de solução de AM;
- Sistema II: 50,0 mL de solução de AM e 20,0 mg de catalisador;
- Sistema III: 50,0 mL de solução de AM e H₂O₂ 0,03 mol.L⁻¹;
- Sistema IV: 50,0 mL de solução de AM, H₂O₂ 0,03 mol.L⁻¹ e 20,0 mg de catalisador.

Inicialmente mediu-se a absorbância da solução de AM preparada. Os sistemas permaneceram no escuro e sem a adição de H₂O₂ durante 2 horas para evitar qualquer interação entre os fótons incidentes e o fotocatalisador, em seguida mediu-se a absorbância para se avaliar os efeitos de adsorção do corante no material. Após esse tempo, a alíquota calculada de 15,8 µL de H₂O₂ concentrado foi adicionada aos meios reacionais dos sistemas III e IV, e por fim todos os sistemas foram levados ao sol e deu-se início ao experimento.

Figura 19. Representação do procedimento experimental de fotocatalise realizado sob radiação solar.



Fonte: Autoria própria; (b) Google Maps; (c) CRESESB/CEPEL; (d) INPE.

4.8 Propriedades eletroquímicas da CoFe_2O_4 -reciclada como sensor eletroquímico

4.8.1 Preparo do eletrodo modificado pela CoFe_2O_4 -reciclada

Para a preparação do eletrodo de trabalho modificado pela CoFe_2O_4 -reciclada (ETM CoFe_2O_4 -reciclada) produziu-se um compósito em um microtubo de 1,5 mL com a mistura de uma massa de 9,0029 mg da ferrita de cobalto sintetizada, 0,996 mg de *carbon black*, 100 μL de Nafion® e 400 μL de etanol. A mistura foi submetida a banho de ultrassom (20 W L^{-1}) por 1 hora.

Colocou-se a dispersão sobre um substrato de carbono vítreo de geometria circular (diâmetro de 3,05 mm) com área geométrica ativa de $7,3061 \text{ mm}^2$. Utilizou-se de uma micropipeta com 3 μL para dispersar a mistura sobre o substrato. Em seguida, o material foi seco em estufa a 80°C por 10 minutos entre cada aplicação. Este procedimento foi realizado até completar o volume final de 500 μL da mistura. Após todas as aplicações o eletrodo foi seco a 80°C por 1 hora, em estufa, e em seguida, por mais 24 horas a temperatura ambiente. O compósito final seco apresentou uma massa de 0,054 mg.

4.8.2 Medidas de voltametria cíclica de varredura potenciostática

Para análise por voltametria cíclica (VC) utilizou-se uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho produzido anteriormente com o compósito de CoFe_2O_4 -reciclada, o ETM CoFe_2O_4 -reciclada; um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Hg/HgO em um eletrólito de KOH 1,0 mol/L. As voltametrias cíclicas de varredura potenciostáticas foram realizadas numa faixa de potencial com potencial superior de 2,0 V vs. Hg/HgO e potencial inferior de -2,0 V vs. Hg/HgO . A varredura inicial foi feita a partir do potencial de circuito aberto, do inglês: *open circuit potential* (OCP), no sentido anódico. Foi realizado o estudo da velocidade de varredura em 100, 75, 50 25 e 10 mV.s^{-1} com número de ciclos igual a 5 para se avaliar a velocidade ideal para aplicação como sensor.

4.8.3 Sensor eletroquímico baseado em CoFe_2O_4 -reciclada

O estudo preliminar da propriedade eletroquímica da CoFe_2O_4 -reciclada estudada neste trabalho foi a de sensor eletroquímico para ácido ascórbico (AA). Avaliou-se a resposta eletroquímica do material como $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada por meio do acompanhamento do aumento da intensidade de corrente à medida que a concentração de AA aumentava na célula eletroquímica.

Uma solução de ácido L(+) ascórbico PA (Dinâmica, Brasil) em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada para uso no teste. A célula eletroquímica foi montada utilizando-se o $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada (eletrodo de trabalho); um eletrodo de referência de Hg/HgO ; e um contra eletrodo de platina imersos em um volume de 10 mL de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,6 (ARAÚJO, 2017). Mediu-se o branco (sem a adição de AA), depois adicionou-se ao meio alíquotas de 0,2 mL da solução de AA preparada com o auxílio de uma micropipeta ajustada em 200 μL iniciando as adições com 0,2 mL. À cada adição realizada (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 e 3,0 mL) agitou-se por 20 segundos e foi feita a leitura do voltamograma cíclico numa faixa de potencial de $-1,0 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$ com a velocidade de varredura pré-determinada de 100 mV.s^{-1} .

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302 N, com o software NOVA® 1.10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pré-tratamento e caracterização específica da amostra de rejeito da mineração de ferro

5.1.1 Análise granulométrica

A quantificação das frações granulométricas do RMF foi feita para o conhecimento e classificação de sua composição física. Para isso, há necessidade de separá-las previamente. A separação granulométrica da amostra de rejeito de mineração classificada como TFSA foi realizada pelo método da sedimentação, que separa as frações granulométricas pelo tempo de sedimentação. No início do procedimento, realiza-se o peneiramento para a obtenção da fração areia, que corresponde à parte do rejeito com granulometria maior que 0,05 mm (270 mesh). Em seguida, faz-se a sedimentação para a obtenção das frações silte e argila, utilizando a Lei de Stokes. Esta lei se baseia na velocidade terminal de sedimentação das partículas em meio aquoso (LIMA; LUZ, 2001). O tempo de sedimentação (t) é deduzido pela Lei de Stokes, que é dada pela Equação 18:

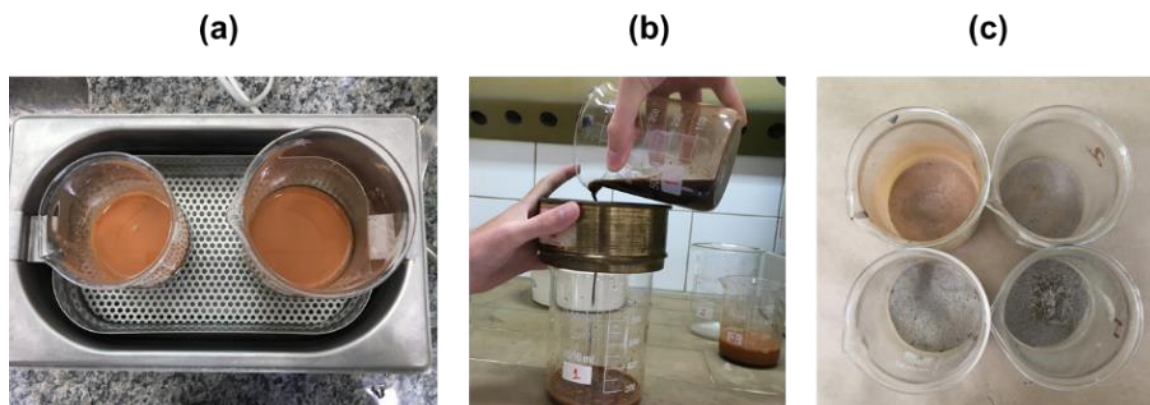
$$v = \frac{2}{9\eta} r^2 g (\rho_p - \rho_l) \quad \text{Equação 18}$$

Onde: v = velocidade de queda/sedimentação da partícula através de um fluido (cm s^{-1}); η = viscosidade do fluido (g cm^{-1}); r é o raio de Stokes da partícula (raio da esfera em cm); g = aceleração da gravidade (cm s^{-2}); ρ_p = é a densidade da partícula (g cm^{-3}) e ρ_l = é a densidade do fluido (g cm^{-3}). A partir da Equação 18, e considerando que $v = h/t$, onde h equivale à altura de queda em cm, deduz-se o tempo de sedimentação, mostrado na Equação 19:

$$t = \frac{9\eta h}{2(\rho_p - \rho_l)r^2 g} \quad \text{Equação 19}$$

Na Figura 20 estão ilustradas as principais etapas, em (a) o banho ultrassom, em (b) a filtração utilizando uma peneira com malha de Nylon® de 270 mesh, e em (c) após a secagem do material e pesagem, foi possível verificar que a amostra apresenta uma porcentagem média de $39 \pm 1\%$ de areia (em peso) na amostra de TFSA presente no rejeito.

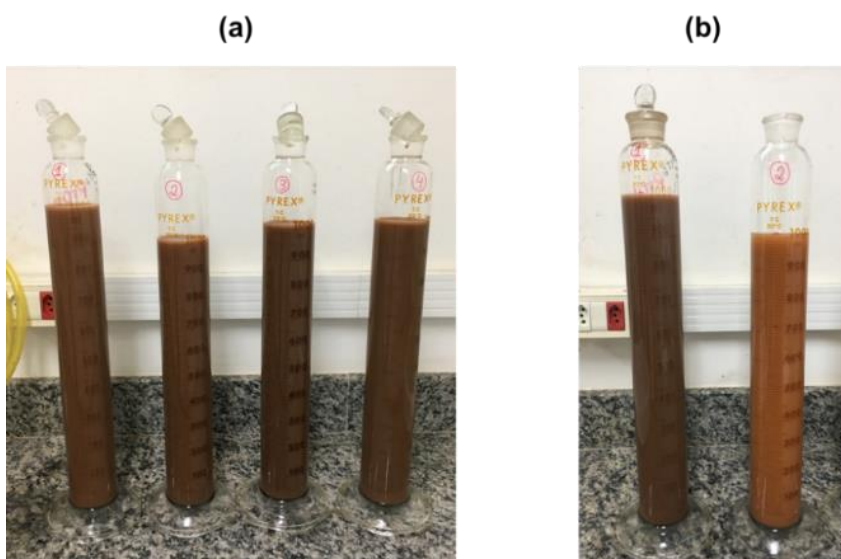
Figura 20. Etapas do procedimento de separação da areia



Fonte: Autoria própria

Em sequência realizou-se a separação das frações de silte e argila, conforme é apresentado na Figura 21. Na Fig.21a é possível ver a etapa imediatamente após a adição de água a pH 10 e agitação vigorosa. Já na Figura 21b, após 24h de decantação é possível visualizar a suspensão de coloração marrom alaranjada que corresponde à argila.

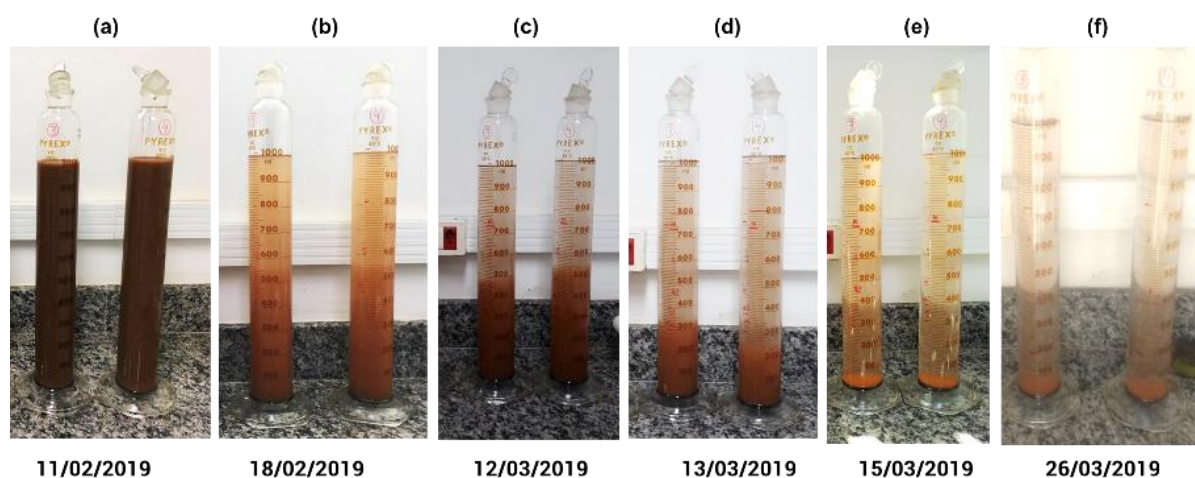
Figura 21. Processo de separação das frações silte e argila



Fonte: Autoria própria.

O processo de separação das frações silte e argila é lento e demorado. O tempo calculado de sedimentação de uma partícula de diâmetro igual a 0,002 mm, em água a 20°C, percorrendo uma altura de 10 cm é de 8 horas (LIMA; LUZ, 2001). Após 43 dias foi possível obter a separação completa das frações de silte e argila, retirando o silte da solução límpida por filtração. A Figura 22 demonstra como a suspensão se torna progressivamente límpida após as sifonações sucessivas.

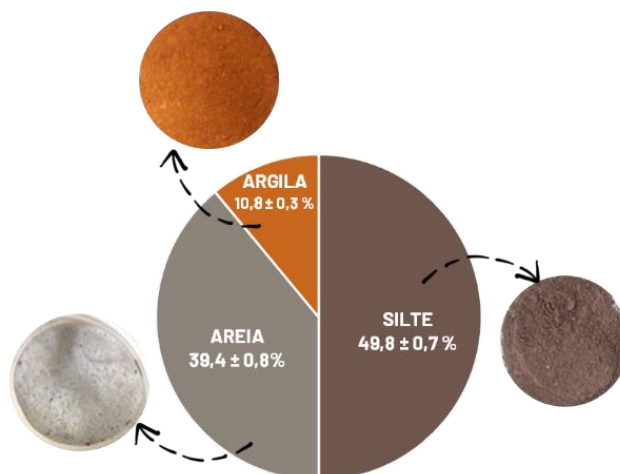
Figura 22. Evolução do processo de separação das frações silte e argila



Fonte: Autoria própria

A porcentagem média obtida equivale a $39,4 \pm 0,8$ % em massa de areia; $49,8 \pm 0,7$ % de silte e $10,8 \pm 0,3$ % de argila e está ilustrada na Figura 23.

Figura 23. Composição do RMF em suas frações areia, silte e argila em termos de porcentagem



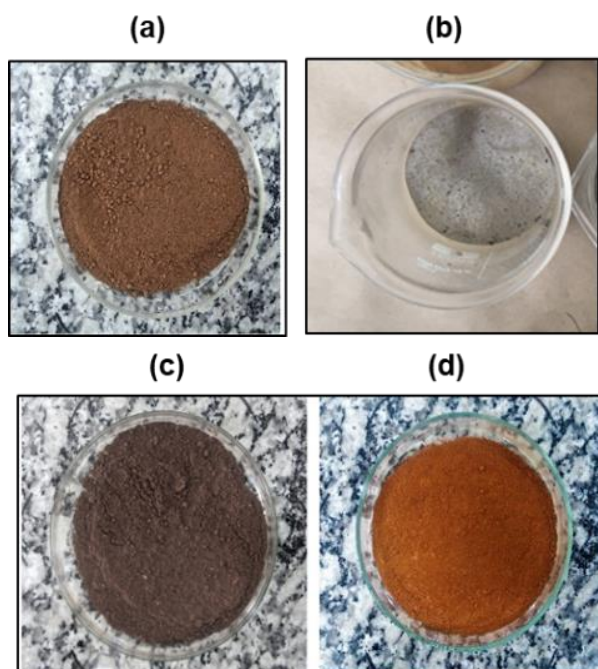
Fonte: Autoria própria

Esse resultado implica em um dos impactos imediatos observados na plataforma continental após o rompimento da barragem, que segundo Quaresma *et al.* 2021 foi o aumento de partículas de argila e silte no sedimento do leito marinho (QUARESMA *et al.*, 2021). Após a classificação das frações realizou-se a caracterização do rejeito por variadas técnicas.

5.1.2 Classificação textural

A classificação textural do solo foi feita usando o sistema ternário do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), que compara as taxas percentuais de areia, argila e silte. (ABNT NBR 6502, 1995; GROENENDYK *et al.*, 2015). Ao aplicar os valores médios das frações sistema ternário obteve-se que a tríade se encontra na zona em vigência de um solo franco siltoso, corroborando com a composição da amostra que é constituída majoritariamente por areia e silte. É possível classificar o rejeito por comparação com as frações quanto à sua coloração. Na Figura 24 está apresentada a imagem de amostras de cada fração considerando: rejeito (Fig. 24a), areia (Fig. 24b), silte (Fig. 24c), e argila (Fig. 24d).

Figura 24. Diferença na coloração do rejeito e suas frações



Fonte: Adaptado de (LEAL, 2018).

As frações apresentam uma coloração escurecida, assim a amostra rejeito foi definida como melanocrata ou escura, onde os minerais presentes são predominantemente escuros.

5.1.3 Determinação do teor matéria orgânica

O teor de matéria orgânica determinado foi de $3,3 \pm 0,1$ % de matéria orgânica. Solos com teor superior a 5% em massa são considerados ricos em matéria orgânica e estão associados à inconvenientes durante experimentos, como por exemplo a formação de espuma durante reações de digestão ácida. O valor encontrado é um valor bastante baixo, como já havia sido concluído em trabalhos anteriores (OLIVEIRA; ALMEIDA; PEREIRA, 2018). Dessa forma, o baixo valor de matéria orgânica facilitou ensaios analíticos de caracterização.

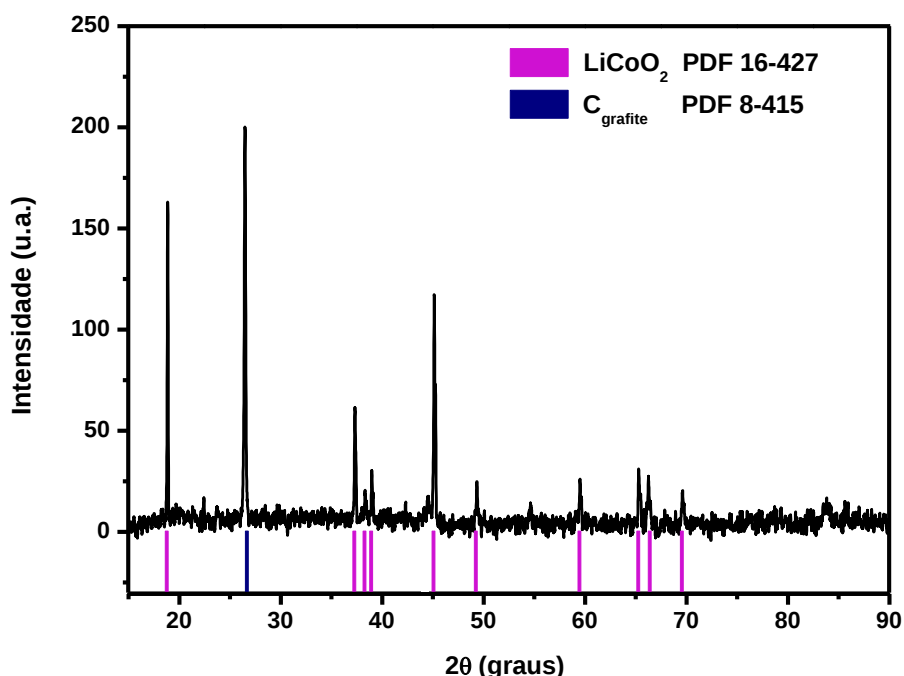
5.2 Caracterização dos materiais reciclados

5.2.1 Caracterização cristalina por DRX

5.2.1.1 Material ativo do cátodo de LiBs

A análise do difratograma apresentado na Figura 25 do MAC revelou picos característicos e bem definidos de LiCoO_2 , nas posições 2θ de 18,885; 37,366; 38,370; 39,047; 45,189; 49,360; 59,564; 65,378; e 69,663 segundo a ficha JCPDS 16-427 e um único pico característico de carbono grafite em 26,507, segundo a ficha 8-415. Tradicionalmente, este difratograma representa uma composição típica de um MAC. A fase do carbono grafite é proveniente da contaminação pelo material ativo do ânodo proveniente da intercalação do lítio conforme apresentado anteriormente na Equação 3, o carbono é usado para aumentar a condutividade eletrônica no cátodo (ALMEIDA *et al.*, 2019; PEGORETTI *et al.*, 2019).

Figura 25. Difratograma de raios-X do material ativo do cátodo utilizado de uma bateria de notebook

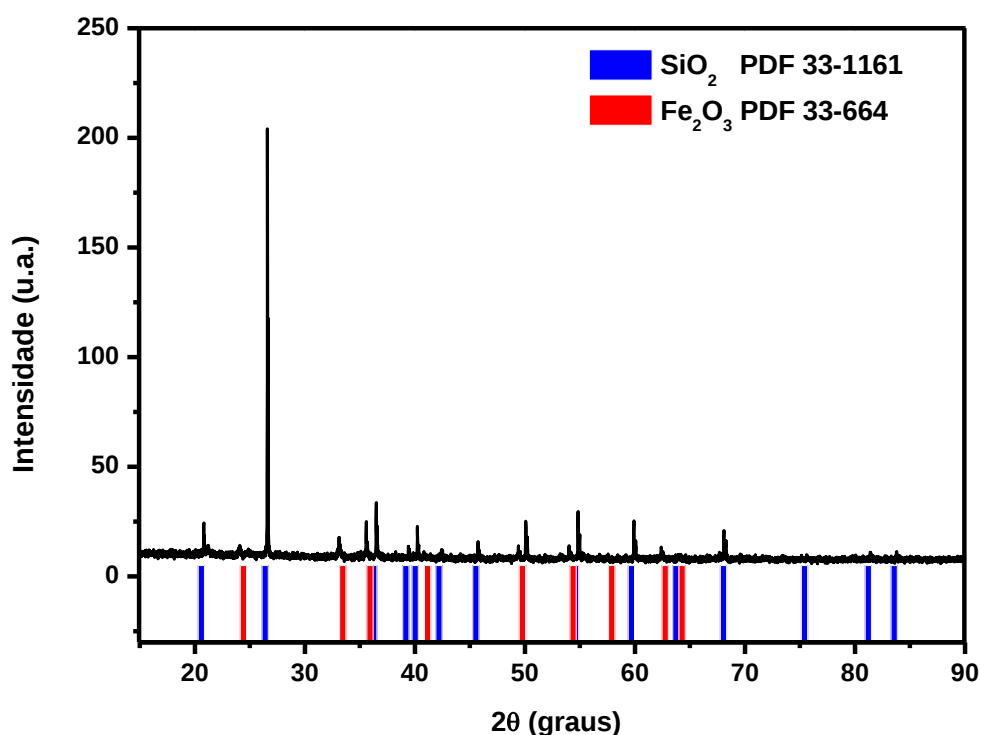


Como o MAC da LiB escolhida para este trabalho não apresentou fases cristalinas referentes aos óxidos mistos de Ni e Mn na faixa entre 26 e 35 graus, temos o indicativo de uma bateria sem elementos aditivos. A sua composição química foi quantificada por ICP OES.

5.2.1.2 Rejeito da mineração de ferro

A Figura 26 apresenta o difratograma do rejeito da mineração de ferro, na qual foi identificada a presença de picos característicos e bem definidos de fases cristalinas de hematita (Fe_2O_3), de acordo com a ficha JCPDS 33-664 em 2θ iguais a 24,136; 33,151; 35,610; 40,856; 49,476; 54,088; 57,588; 62,447 e 63,991 graus. Os demais picos correspondem ao quartzo (SiO_2) de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS n° 33-1161.

Figura 26. Difratograma de raios X para o rejeito da mineração de ferro



5.2.2 Caracterização química dos materiais reciclados por ICP OES e F AAS

Os resultados da análise química do MAC, por ICP OES, e do RMF, por FAAS, estão apresentados na Tabela 7. De acordo com a análise, a composição do MAC contém $45,22 \pm 0,22$ % (m/m) de Co e 4,91 % (m/m) de Li, traços de Al, Cu e Fe. A presença de alumínio e cobre na bateria é devido à contaminação dos coletores de corrente e a quantidade de Fe encontrada não possui uma contribuição significativa. O rejeito possui $14,9 \pm 1,5$ % (m/m) de Fe, e traços de Al.

Tabela 7. Composição química dos materiais reciclados de MAC e RMF determinados por ICP OES e FAAS*

Elementos	Porcentagem dos elementos nas amostras (% m/m)	
	Material ativo do cátodo (MAC)	Rejeito de mineração (RMF)
Al	0,028 ± 0,001	0,275 ± 0,001*
Co	45,22 ± 0,22	NA
Cu	1,08 ± 0,006	NA
Fe	0,009 ± 0,005	14,9 ± 1,5*
Li	4,91 ± 0,07	NA
Mn	ND	NA
Ni	ND	NA
Zn	ND	NA

ND: não detectado;

NA: não analisado.

A composição química dos materiais demonstra que há um alto potencial para a reciclagem, com $45,22 \pm 0,22$ % (m/m) de Co no MAC e $14,9 \pm 1,5$ % (m/m) de Fe no RMF. Os resultados indicam que a reciclagem desses materiais é uma alternativa viável para reduzir o impacto ambiental e econômico causado pelo descarte inadequado de baterias e do rejeito. A partir dos resultados obtidos realizou-se os cálculos estequiométricos para a síntese das ferritas dopadas com cobalto pelo método sol-gel usando o MAC como fonte de Co e o RMF como fonte de Fe.

5.3 Caracterização da CoFe_2O_4 -reciclada por DRX, MEV, EDX, MET e ICP OES

5.3.1 Caracterização cristalina da CoFe_2O_4 -reciclada por DRX

A Figura 27a ilustra o difratograma correspondente à CoFe_2O_4 -reciclada sintetizada. O difratograma evidencia picos definidos e característicos de CoFe_2O_4 em 2θ iguais a 18,467; 30,358; 35,758; 37,419; 43,460; 53,932; 57,482 e 63,140; e 74,684 graus, de acordo com a ficha JCPDS, nº 1-1121. Os picos são característicos da reflexão de Bragg da estrutura do tipo espinélio (grupo espacial $Fd\bar{3}m$ célula cúbica), que está em concordância com estudos anteriores (ANITHA KUMARY *et al.*, 2013; THU *et al.*, 2019; VENTURINI *et al.*, 2018, 2019).

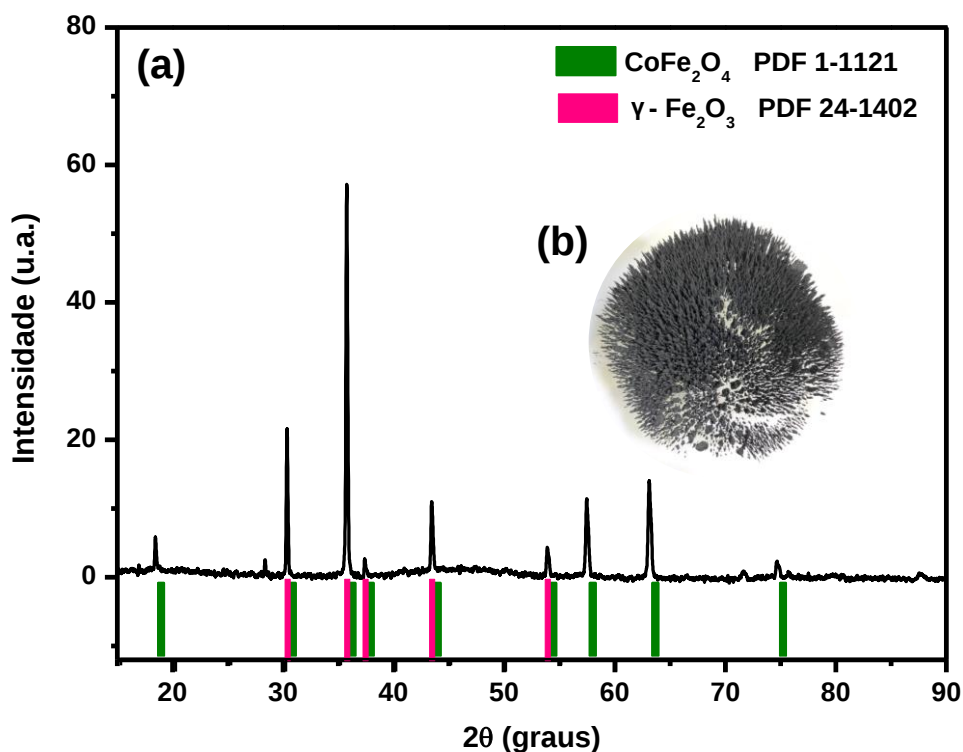
Além disso, o difratograma apresentou pequenas reflexões relacionadas à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é um produto da oxidação da magnetita, nos picos característicos em 2θ iguais a 30,358; 35,758; 37,419; 43,460 e 53,932 graus, segundo a ficha JCPDS nº 25-1402. Isso indica que possivelmente uma pequena quantidade de ferro foi oxidado levando à formação de maghemita como subproduto. A presença das fases secundárias de maghemita pode estar relacionada ao excesso de íons ferro durante a síntese. Pode-se inferir que não há a presença de hematita, visto que o principal pico, no ângulo 2θ em torno 33° , não se encontra presente no difratograma.

Adicionalmente, verificou-se que a CoFe_2O_4 -reciclada apresentou comportamento magnético ao ser submetida ao ímã de mão (Figura 27b), o que mostra que sua separação magnética em meio reacional é viável, possibilitando sua reutilização em novos ciclos de reação. Behura, Sakthivel e Das (2021) e Ferreira (2019) relataram a reutilização de CoFe_2O_4 em até 5 ciclos sem perda significativa da reatividade da ferrita (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021; FERREIRA *et al.*, 2019).

No processo de síntese, o método sol-gel é interessante, pois o ácido cítrico ajuda na formação da rede polimérica incipiente por complexação de cátions. Essa quelatação inicial evita a precipitação de hidróxidos e leva a uma distribuição mais equilibrada dos íons metálicos, o que é de extrema importância quando dois ou mais cátions estão envolvidos na síntese. A presença de uma matriz orgânica garante que

os locais iniciais de nucleação permaneçam pequenos e bem dispersos, o que se traduz em uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Figura 27. (a) Difratoograma de raios-x da (a) ferrita CoFe_2O_4 -reciclada e (b) apresentação do material como magnético ao ímã de mão



O tamanho médio do cristalito (t_c) foi calculado utilizando o pico de maior intensidade (100 %), que foi $2\theta = 35,758$, utilizando a Equação de Scherrer descrita na Equação 20 utilizando a média dos picos mais intensos (SCHERRER, 1918):

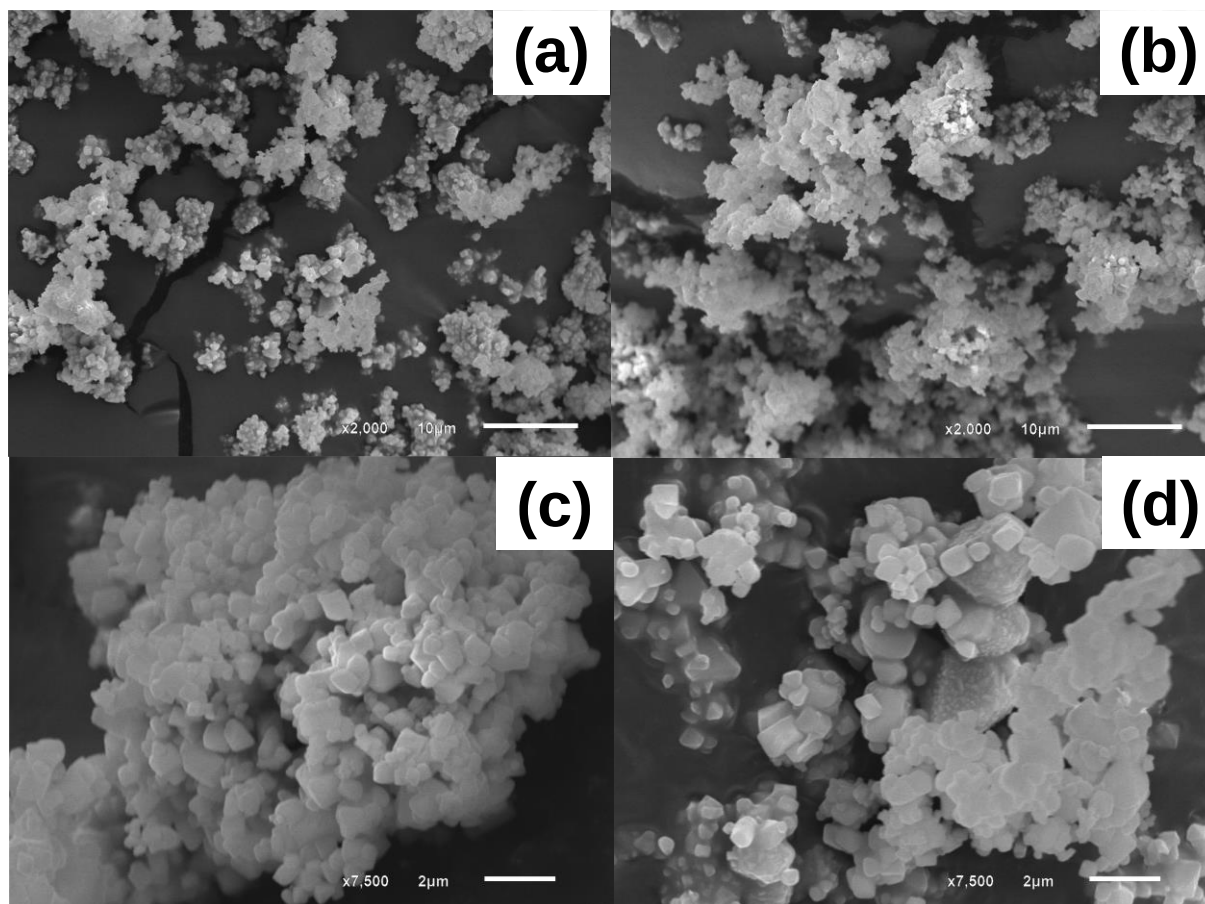
$$t_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 20}$$

Onde K é a constante de Scherrer; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada em nanômetros (0,154056 nm); β é a largura a meia altura do pico de difração (*width*) e θ é o ângulo de Bragg. O tamanho médio do cristalito obtido foi de aproximadamente 54,44 nm, e está próximo de outros trabalhos que obtiveram partículas nanométricas na faixa de entre 30 e 50 nm. Um baixo valor de tamanho médio de cristalito indica que pode haver uma forte sinergia entre o ferro e o cobalto. (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021; MOURA *et al.*, 2017; THU *et al.*, 2019).

5.3.2 Caracterização morfológica da CoFe_2O_4 -reciclada por MEV e MET

As micrografias de MEV (Figura 28) foram utilizadas para examinar a morfologia da CoFe_2O_4 -reciclada. Ao ampliar a micrografia nas Figuras 28a e 28b em 2000 vezes, pode-se observar a presença de grandes aglomerados em conglomerados maiores. Com a ampliação de 7.500 vezes (Figuras 28c e 28d), foram identificadas partículas cúbicas irregulares aglomeradas. Kavitha e Kurian (2019) acreditam que a aglomeração é devido às propriedades magnéticas do material. Bessy *et al.* (2022) confirmam em seu estudo que aglomerados de partículas formados para reduzir a energia de superfície são geralmente resultado de interações magnéticas dipolo-dipolo e forças de van der Waals entre ferro e cobalto. O processo de aglomeração foi atribuído às propriedades magnéticas das amostras (BESSY *et al.*, 2022; KAVITHA; KURIAN, 2019).

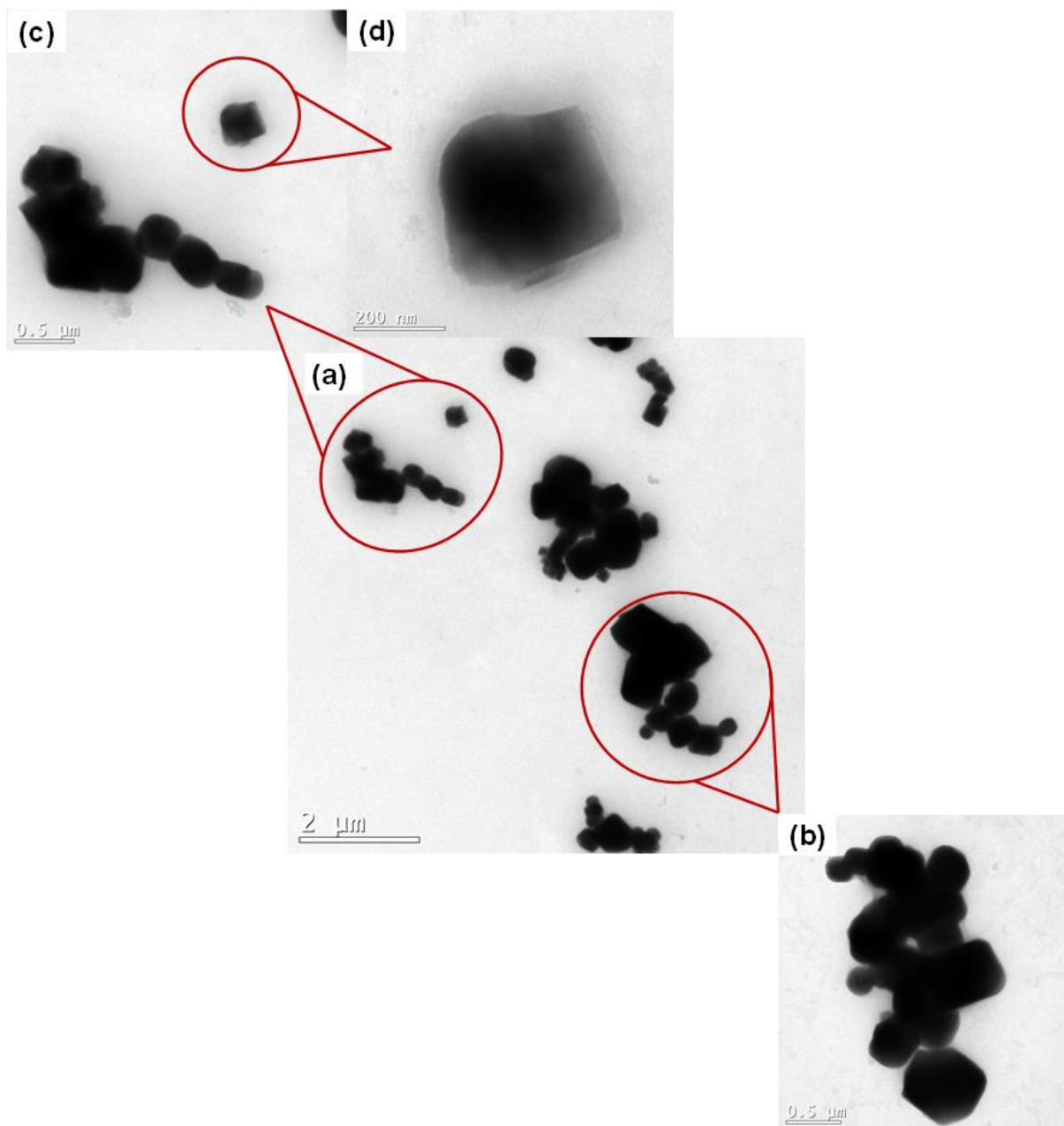
Figura 28. Micrografias por MEV da ferrita CoFe_2O_4 -reciclada em diferentes ampliações (a, b) 2.000 vezes; (c,d) 7.500 vezes



A presença de áreas sombreadas nas micrografias em Figuras 28c e 28d indica a existência de poros (BESSY *et al.*, 2022). Esses poros são provavelmente formados pela liberação de espécies gasosas (CO_2) durante a combustão do ácido cítrico. Infere-se que a distribuição quase homogênea das partículas observada nas micrografias sugere que o método sol-gel é adequado para a síntese de ferrita de cobalto reciclada.

A Figura 29 apresenta micrografias de MET, nas quais é possível observar a formação de aglomerados, como evidenciado nas análises de MEV. Esses aglomerados consistem em partículas com formatos cúbicos de tamanho irregular e diâmetros na escala nanométrica, apresentando partículas com diâmetro abaixo de 200 nm, com predominância de partícula menores. Essas características são coerentes com a estrutura cristalina cúbica de face centrada das ferritas de cobalto, apresentando estrutura do tipo espinélio altamente estáveis, o que corrobora com o estudo de Yang *et al.*, 2016, que reciclou o Co de LiBs na síntese de ferritas de cobalto utilizando o método sol-gel. A formação de estruturas em escala nanométrica é vantajosa, uma vez que proporciona um aumento na área superficial para possíveis aplicações catalíticas das ferritas sintetizadas.(YANG *et al.*, 2016).

Figura 29. Micrografias por MET da ferrita CoFe_2O_4 -reciclada em diferentes ampliações: (a) 2 micrômetros; (b, c) 0,5 micrômetros; (d) 200 nanômetros

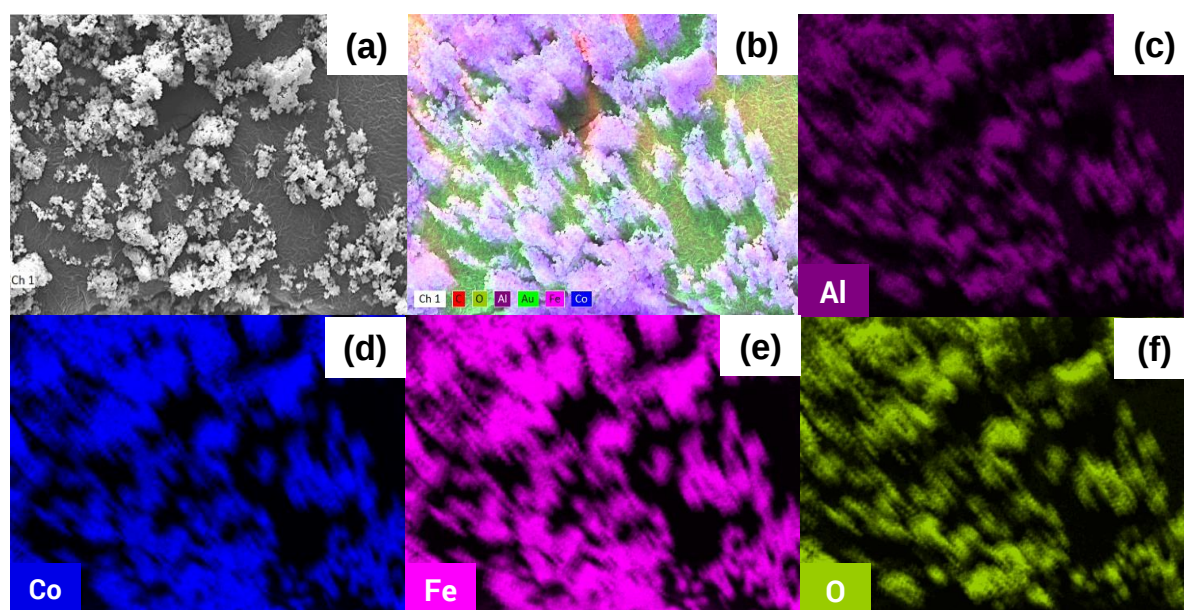


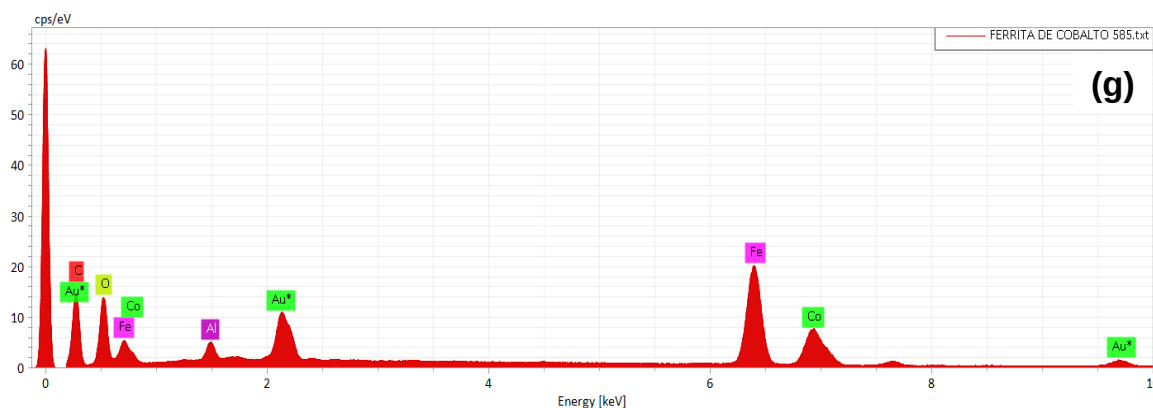
5.3.3 Caracterização química da CoFe_2O_4 -reciclada por EDX e ICP OES

5.3.3.1. Espectroscopia por energia dispersiva (EDX)

O uso da espectroscopia de energia dispersiva de raios X acoplada ao MEV permitiu a identificação preliminar e semiquantitativa da composição da ferrita de cobalto reciclada, como mostrado na Figura 30. A Figura 30a apresenta a micrografia unificada obtida por MEV e o espectro de mapeamento (Fig. 30b) dos elementos C, O, Al, Au, Fe e Co. A partir da análise dos picos encontrados na Fig. 30g, de Co (Fig. 30d), Fe (Fig. 30e) e O (Fig. 30f), realizada por meio da análise semiquantitativa, obteve-se a porcentagem em massa de 5,65 % de Co, 13,46 % de Fe e 66,3 % de O. A relação estequiométrica na ferrita de cobalto CoFe_2O_4 , fazendo a relação molar entre Co:Fe seria 1:2. Fazendo a relação molar dos resultados obtidos por EDX, indicando um possível excesso de ferro na composição da ferrita reciclada, corroborando com a presença de fases secundárias de maghemita obtidas por DRX. A presença de Au e C (Fig. 30b) é atribuída ao recobrimento da amostra, e enquanto o Al (Fig. 30c) possivelmente está presente na composição do MAC, mas não foi evidenciado por DRX.

Figura 30. MEV com análise de EDX para a ferrita CoFe_2O_4 -reciclada: (a) micrografia, (b) espectro de mapeamento completo; (c) mapeamento do Al, (d) mapeamento do Co; (e) mapeamento do Fe; (f) mapeamento do O e (g) gráfico do espectro de EDX.





5.3.3.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A composição química da ferrita de cobalto reciclada de acordo com o procedimento descrito no item 4.6 foi determinada por ICP OES. Os resultados estão apresentados na Tabela 8, que mostra as concentrações dos elementos de interesse nas amostras, seus desvios-padrões relativos ($n=3$) e os limites de quantificação obtidos.

Tabela 8. Composição química dos elementos determinados por ICP OES na ferrita de cobalto reciclada sintetizada por sol-gel

Elementos	Concentração (mg L ⁻¹)	Porcentagem em massa (% m/m)
Al	58,78 ± 0,83	2,76 ± 0,04
Co	347,20 ± 0,58	16,30 ± 0,03
Cu	9,55 ± 0,36	0,45 ± 0,02
Fe	955,15 ± 0,85	44,84 ± 0,04
Li	11,60 ± 0,63	0,54 ± 0,03
Mn	ND	ND
Ni	ND	ND
Zn	ND	ND

ND: não detectado

Os resultados das análises químicas por ICP OES da CoFe₂O₄-reciclada indicaram altos teores de cobalto e ferro total de 16,30 ± 0,03% e 44,84 ± 0,04% em massa, respectivamente. Ao calcular a proporção molar entre Co e Fe, considerando

suas respectivas massas molares de $58,933 \text{ mol.L}^{-1}$ e $55,845 \text{ mol.L}^{-1}$, temos que os resultados correspondem a uma relação molar de aproximadamente de $5,89 \times 10^{-3} \text{ mol de Co}$ e $17,1 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}$. Este resultado representa uma proporção molar de $1 \text{ Co} : 2,9 \text{ Fe}$, o que significa um excesso de $0,9 \text{ mol}$ de ferro em relação à proporção teoricamente esperada no sistema ($1 \text{ Co} : 2 \text{ Fe}$). O excesso de ferro pode indicar a possível formação da fase secundária de maghemita, conforme apresentado no difratograma de raios-X da Figura 27 no item 5.3.1.

5.4 Propriedade fotocatalítica da CoFe_2O_4 –reciclada como catalisador na descoloração do corante azul de metileno e suas caracterizações

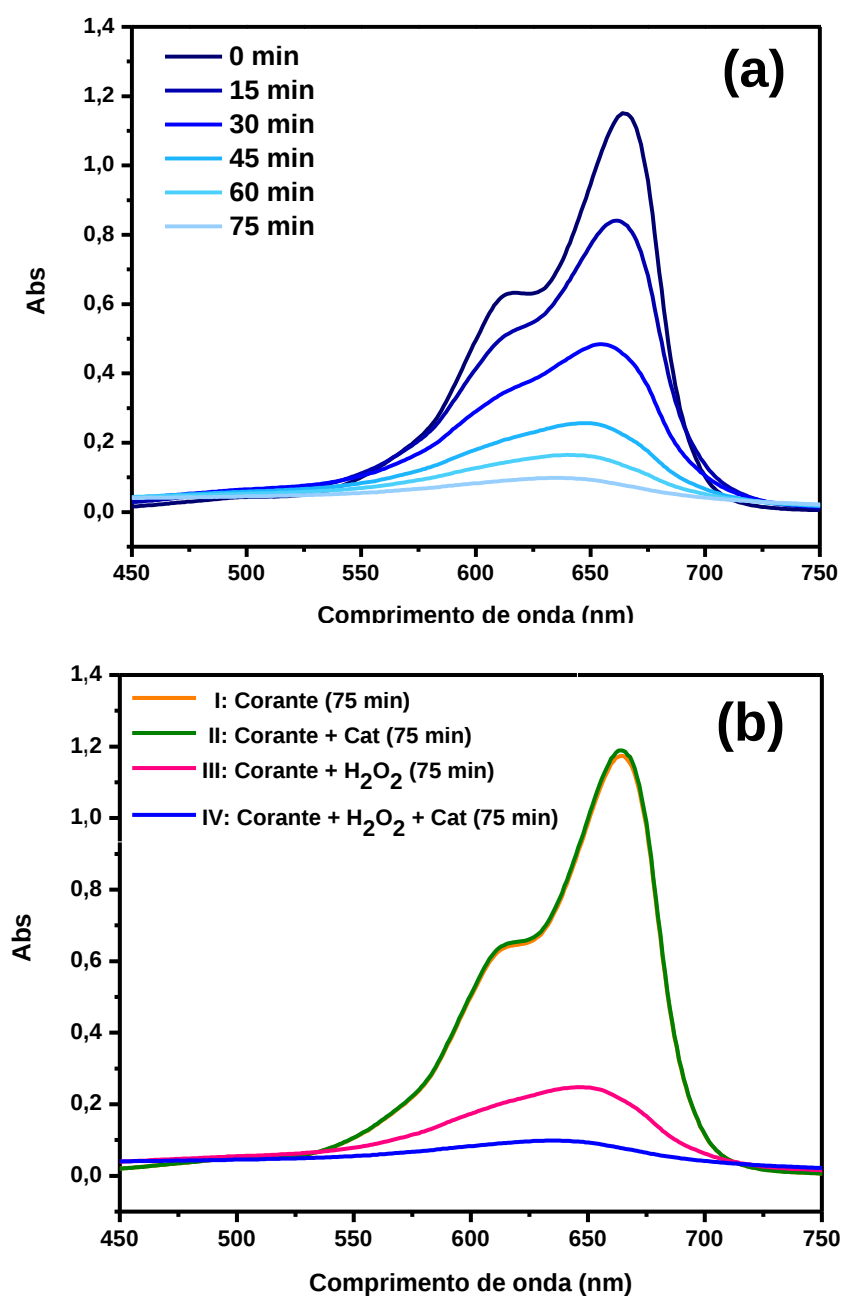
5.4.1 Descoloração do corante azul de metileno por processo foto-Fenton solar.

A atividade catalítica da CoFe_2O_4 –reciclada foi investigada na descoloração do corante azul de metileno sob as condições descritas no item 4.7. A eficácia do catalisador foi avaliada em diferentes sistemas por meio de medidas de absorbância em intervalos de tempo. Os sistemas foram divididos em condições experimentais para se avaliar separadamente o seguinte:

- Sistema I (apenas corante): influência da radiação solar na descoloração do AM;
- Sistema II (corante e catalisador): efeito da adsorção do corante no catalisador sob radiação solar;
- Sistema III (corante e H_2O_2): avaliação da influência do peróxido de hidrogênio na fotólise;
- Sistema IV: Corante, H_2O_2 e catalisador: eficiência do catalisador no processo foto Fenton heterogêneo solar.

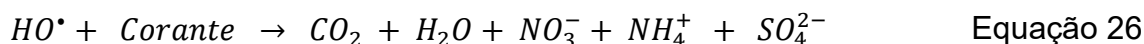
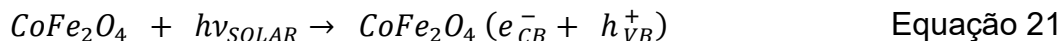
A Figura 31a apresenta a sequência de espectros de absorção do grupo cromóforo do corante no comprimento de onda característico de 665 nm após os tempos de 0, 15, 30, 45, 60 e 75 min. Já a Figura 31b mostra o espectro final de absorção após 75 minutos de reação. A redução na intensidade de absorção indica a descoloração do AM.

Figura 31. Representações gráficas da (a) sequência espectral UV de diminuição do grupo cromóforo em 665 nm nos tempos 0, 15, 30, 45, 60 e 75 min; e (b) sequência espectral UV de diminuição do grupo cromóforo em 665 nm após 75 min



As vias mais prováveis para a degradação fotocatalítica de AM são delineadas nas Equações 21-26 adaptadas de BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021; ROCHA *et al.*, 2019. Inicialmente os pares elétron/vacância $\left(\frac{e_{BC}^-}{h_{BV}^+}\right)$ foram fotogerados em CoFe₂O₄-reciclada sob radiação solar (Equação 21). Ambos $e_{BC}^- + h_{BV}^+$ foram envolvidos posteriormente para gerar as espécies ativas como radicais hidroxila ($HO^\bullet$) e radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equações 22-25) para reagir com a molécula do corante levando à sua degradação com a formação de CO₂, água, e íons nitrato, amônio e

sulfato (Equação 26).

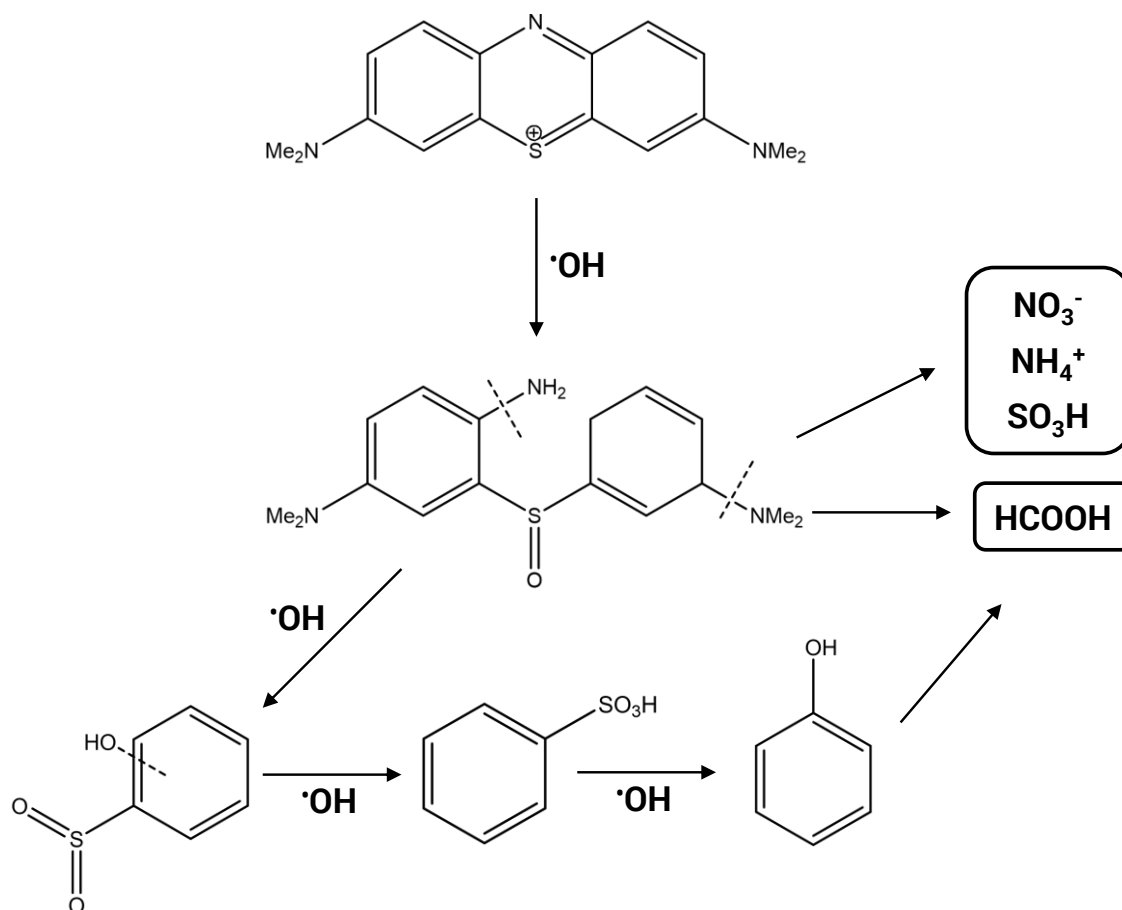


O mecanismo de degradação plausível para a molécula do azul de metileno foi detalhadamente estudado em pesquisas anteriores realizadas por Gnaser *et al.* (2005), Houas *et al.* (2001) e Wen *et al.* (2009) com base em seus resultados experimentais. A Figura 32 apresenta o mecanismo, que é de grande importância para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de tratamento de efluentes industriais que contenham corantes. O azul de metileno é um corante orgânico comum e amplamente utilizado em processos industriais, além disso, sua presença em efluentes pode representar um grande risco ambiental. De acordo com a teoria, o radical hidroxila ataca inicialmente o grupo funcional C-S⁺, o que resulta na abertura do anel aromático central, que contém os heteroátomos N e S, e culmina na formação de CO₂ e água (GNASER *et al.*, 2005; HOUAS *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2022; WEN *et al.*, 2009).

Em trabalhos anteriores, observou-se a formação de ácidos orgânicos menos perigosos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico e ácido propiônico, íons nitrato e amônio, dentre outros produtos finais (GERBALDO *et al.*, 2022; MAGNAGO *et al.*, 2019; MOURA *et al.*, 2017; ROCHA *et al.*, 2019). Compreender o mecanismo de degradação do azul de metileno é essencial para o desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes industriais que sejam mais eficientes e ambientalmente seguros. Essa pesquisa pode contribuir para a redução dos impactos negativos da

atividade industrial no meio ambiente e na saúde humana, e abrir possibilidades para o aproveitamento de subprodutos gerados a partir da degradação desse corante.

Figura 32. Mecanismo plausível para a decomposição do corante azul de metileno.



Fonte: Adaptado de Wen *et al.*, 2009

5.4.1.1 Estudo da eficiência de descoloração de AM usando CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador no processo foto Fenton solar

A eficiência de descoloração (E_{desc}) dos sistemas em cada tempo foi calculada, considerando-se as triplicatas, de acordo com a Equação 27:

$$E_{desc} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 27}$$

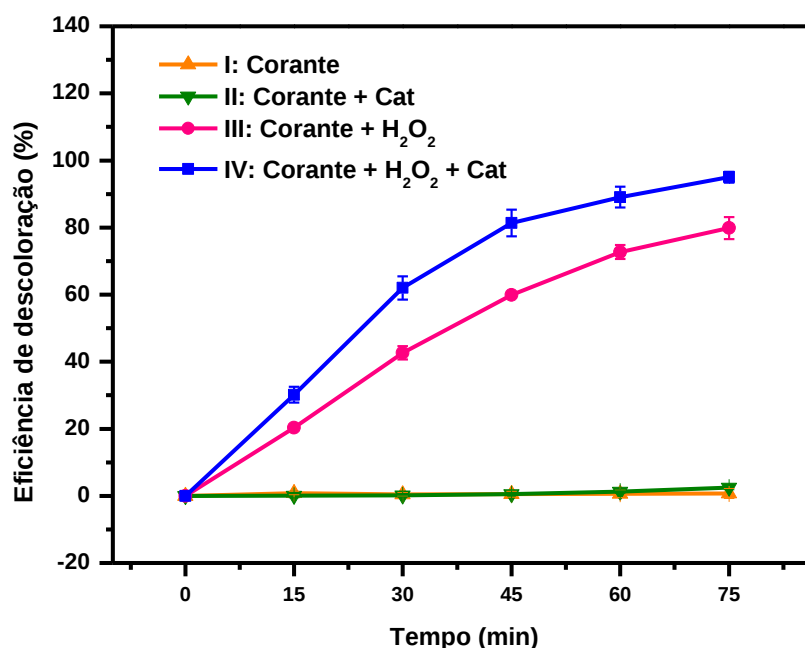
onde C_0 (mg L^{-1}) e C_t (mg L^{-1}) são a concentração inicial e a concentração no tempo t da solução de AM.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9 e ilustrados graficamente na Figura 33. Os erros relativos menores que 5 % conferem boa precisão e representam boa repetitividade às medidas (DOQ-CGCRE-008, 2011).

Tabela 9. Porcentagem média de eficiência de descoloração do corante azul de metileno utilizando CoFe_2O_4 -reciclada como catalisador sob radiação solar.

Tempo (min)	Sistema I: Corante AM	Sistema II: Corante + Cat	Sistema III: Corante + H_2O_2	Sistema IV: Corante + H_2O_2 + Cat
0	0	0	0	0
15	$0,85 \pm 0,51$	$0,11 \pm 0,70$	$20,31 \pm 0,13$	$30,17 \pm 2,33$
30	$0,42 \pm 0,57$	$0,20 \pm 0,50$	$42,65 \pm 2,00$	$62,02 \pm 3,47$
45	$0,51 \pm 0,90$	$0,53 \pm 0,39$	$59,90 \pm 0,62$	$81,34 \pm 3,97$
60	$0,59 \pm 1,11$	$1,29 \pm 0,49$	$72,70 \pm 2,10$	$89,08 \pm 3,08$
75	$0,68 \pm 1,48$	$2,49 \pm 0,65$	$79,86 \pm 3,30$	$95,04 \pm 1,63$

Figura 33. Eficiências de descoloração dos sistemas I, II, III, e IV nos tempos decorridos de 0, 15, 30, 45, 60 e 75 min



No sistema I, apenas com o corante sob radiação solar (cor laranja no gráfico), foi constatado que apenas a radiação solar não foi suficiente para provocar a descoloração do AM, com eficiências de descoloração menores que 0,85 %.

No sistema II, apenas com o corante e o catalisador sob radiação solar (cor verde no gráfico), foi constatado que o efeito da adsorção não foi significativo, apresentando eficiências de descoloração foram menores que 2,49 %.

No sistema III, apenas com corante e peróxido sob radiação solar (cor rosa no gráfico) foi observado um efeito significativo do H_2O_2 na descoloração do AM, alcançando a eficiência de $79,86 \pm 3,3$ % em 75 minutos. Esse resultado reflete o efeito da fotólise do H_2O_2 na presença de radiação, gerando radicais $HO^\bullet$, os quais são responsáveis pela degradação, conforme relatado anteriormente na Equação 15 mostrada no item 2.8 e reescrita a seguir (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006):



No sistema IV, quando se utiliza a ferrita na reação de foto Fenton heterogêneo (cor azul no gráfico) é possível observar o aumento da eficiência de descoloração do corante AM, que atinge 95,04 % em 75 minutos de reação, mostrando que o processo é favorecido pela presença da $CoFe_2O_4$ -reciclada, devido à sua alta capacidade de oxidação catalítica. A representação do real do processo de descoloração praticamente total do corante AM pode ser visualizada na Figura 34.

Figura 34. Ilustração real do processo do início ao fim da descoloração do corante azul de metileno nas condições experimentais utilizadas no trabalho



Esses resultados destacam a importância da ação catalítica da ferrita de cobalto sintetizada no sistema IV. Posteriormente, realizou-se um estudo cinético de todos os processos mencionados no item 5.4.1.2, visando uma melhor compreensão da cinética da reação de descoloração do corante AM.

A Tabela 10 apresenta a relação de estudos encontrados na literatura em que foi realizada a aplicação de materiais reciclados e síntese de ferritas de cobalto a partir de materiais reciclados e/ou a partir de reagentes comerciais de grau analítico na descoloração de corantes. Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com outros estudos de reciclagem, tanto de MAC quanto de RMF, é possível verificar que foram alcançados resultados semelhantes ou até mesmo superiores.

Por exemplo, Behura, Sakthivel e Das (2021), reciclaram MAC de LiBs e RMF coletados da indústria de processamento de minério de ferro de Odisha, na Índia para a síntese de CoFe_2O_4 , seguido de aplicação na descoloração do corante vermelho Congo e obtiveram eficiências de descoloração entre 85,6 e 87,4 % em 180 min; Moura *et al.* (2017) alcançaram uma eficiência de descoloração de 87,7% do corante AM após 420 minutos utilizando ferritas de cobalto recicladas do MAC de LiBs com Fe proveniente de reagentes analíticos; De Freitas *et al.* (2019) obtiveram uma remoção de cerca de 77 % do corante AM em 240 minutos pelo processo Fenton usando pastilhas esféricas calcinadas de RMF recicladas; e Han *et al.* (2023) utilizaram RMF e chá verde para sintetizar ferro de valência zero, obtendo uma remoção de 99,46% de AM em 240 minutos (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021; DE FREITAS *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2023; MOURA *et al.*, 2017).

Quando a comparação é feita especificamente com os estudos que sintetizaram CoFe_2O_4 a partir de reagentes comerciais de grau analítico, pode-se concluir que o material deste trabalho produzido a partir de reagentes reciclados é tão eficiente quanto as anteriores (80 a 99,75 %), e em alguns casos até mais eficiente em relação ao tempo decorrido (JING *et al.*, 2022; KALAM *et al.*, 2018; MOURA *et al.*, 2017; NADEEM *et al.*, 2022). Considerando que neste trabalho foram gastos apenas R\$ 9,50 em reagentes comerciais (para a lixiviação e síntese) para se produzir aproximadamente 3,0 g de ferrita reciclada, pode-se afirmar que o procedimento é econômico e ambientalmente favorável.

A ferrita de cobalto reciclada neste estudo apresentou um resultado notável ao conseguir descolorir 95,04 % do corante azul de metileno em apenas 75 minutos, mostrando um desempenho superior em um tempo menor, quando comparado aos estudos já realizados, conforme apresentado na Tabela 10. A aplicação da reciclagem permitiu obter resultados tão eficientes quanto o uso de reagentes comerciais, proporcionando a economia de reagentes. O uso da radiação solar durante o procedimento experimental promove economia energética, pois é uma energia livre disponível e foi realizado em um período de grande irradiação solar, já que as medidas foram realizadas no mês de janeiro de 2023 (6,20 kWh/m².dia), o que dispensou o uso de radiação artificial de cabines e possibilitou a realização do procedimento sem consumo de energia. Essas práticas são exemplos de como a aplicação da química verde pode ser uma alternativa sustentável, econômica e socialmente benéfica na síntese de materiais e remediação ambiental.

Tabela 10. Comparação das características de materiais sintetizados por diferentes fontes de reagentes a base de Fe e/ou Co reciclados e/ou comerciais e seus respectivos métodos aplicados na fotocatalise para descoloração de corantes.

Fonte de ferro e cobalto	Método de síntese	Corante utilizado	Condições experimentais de descoloração em reações Foto-fenton	Radiação utilizada	Eficiência de descoloração e tempo de reação	Tamanho de partícula do catalisador*	Referência
Fe proveniente do RMF de Mariana (MG) e Co de LiBs exauridas	Lixiviação inorgânica dos rejeitos usando HNO_3 e HCl , seguido de síntese sol-ge com ácido cítrico	Azul de metileno	pH 3,0 50 mL de solução corante (30 mg.L^{-1}) 3 mM de H_2O_2 20,0 mg de catalisador	Radiação solar (4.90 kWh m^{-2})	95,04 % em 75 min	54,44 nm	Este trabalho
Fe proveniente do RMF de Odisha (Índia) e Co de LiBs exauridas	Lixiviação inorgânica dos rejeitos usando HCl e H_2SO_4 , recuperação de Co por precipitação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ seguido de síntese por coprecipitação usando ureia	Vermelho congo	pH $\sim 6,3 \pm 0,1$ 100 mL de solução corante ($10\text{--}40 \text{ mg.L}^{-1}$) 0,05–0,2 g catalisador	Cabine de luz com lâmpada UV ¹ (125 W) e ultrassom ² (20 KHz)	85,6% ¹ e 87,4% ² em 180 min	41,2 nm	(BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021)
Fe proveniente do RMF de Mariana (MG)	Preparo de pelotas esféricas usando CaCO_3 e bentonita seguido de calcinação	Azul de metileno	pH 6,0 500 mL de solução corante (20 mg.L^{-1}) 15,0 mL of 50 % H_2O_2 (v/v) 30,0 g de catalisador	Sem radiação (Reação Fenton)	77 % em 240 min	Não reportado	(DE FREITAS <i>et al.</i> , 2019)
Fe proveniente de reagentes comerciais de grau analítico e Co de LiBs exauridas	Lixiviação inorgânica do MAC usando HNO_3 e H_2O_2 , seguido de síntese por usando NH_4OH .	Azul de metileno	pH 3,0 17 mL de solução corante ($4,8 \text{ mg.L}^{-1}$) 8,0 mL of 3% H_2O_2 (v/v) 30,0 mg de catalisador	Cabine de luz com lâmpada UV (20 W)	87,7 % em 420 min	18,5 nm	(MOURA <i>et al.</i> , 2017)
Fe e Co proveniente de reagentes comerciais de grau analítico	Dissolução dos reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguido de síntese por coprecipitação usando NH_4OH .	Azul de metileno	pH 3,0 17 mL de solução corante ($4,8 \text{ mg.L}^{-1}$) 8,0 mL de 3% H_2O_2 (v/v) 30,0 mg de catalisador	Cabine de luz com lâmpada UV (20 W)	87,3% em 420 min	18,4 nm	(MOURA <i>et al.</i> , 2017)

(continua)

Tabela 10. Comparação das características de materiais sintetizados por diferentes fontes de reagentes a base de Fe e/ou Co reciclados e/ou comerciais e seus respectivos métodos aplicados na fotocatalise para descoloração de corantes.

(continuação)

Fonte de ferro e cobalto	Método de síntese	Corante utilizado	Condições experimentais de descoloração em reações Foto-fenton	Radiação utilizada	Eficiência de descoloração e tempo de reação	Tamanho de partícula do catalisador*	Referência
Fe e Co proveniente de reagentes comerciais de grau analítico	Dissolução dos reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguido de síntese por precipitação usando NaOH.	Azul de metileno	pH 3,0 50 mg.L^{-1} de solução corante 25 mM de H_2O_2 0,25 g.L^{-1} de catalisador	Cabine de luz com lâmpada UV (165 W)	99,75 % em 300 min	5,84 nm (35,5 nm por MEV)	(UZUNOĞLU <i>et al.</i> , 2019)
Fe e Co proveniente de reagentes comerciais de grau analítico	Dissolução dos reagentes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguida de síntese hidrotermal usando NaOH.	Azul de metileno	pH 5,0 100 mL de solução de corante (10 mg.L^{-1}) 12 mM de oxidante	Cabine de luz com lâmpada UV (18 W)	99 % em 60 min	15,4 nm	(NADEEM <i>et al.</i> , 2022)
Fe e Co proveniente de reagentes comerciais de grau analítico	Dissolução dos reagentes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguida de síntese solvotérmica modificada usando NaOH.	Azul de metileno	pH não informado 50 ml de solução de corante (10 mg.L^{-1}) 5,0 mM de H_2O_2 0,01 g.L^{-1} de catalisador	Cabine de luz com lâmpada UV	80 % em 140 min	15,0 nm (30,0 nm por MET)	(KALAM <i>et al.</i> , 2018)

* Calculado usando a Equação de Debye–Scherrer

5.4.1.2 Estudo cinético da descoloração de AM usando CoFe₂O₄-reciclada como catalisador no processo foto Fenton solar

Para se obter uma melhor compreensão da cinética da reação de descoloração do AM usando a CoFe₂O₄-reciclada, os dados experimentais para os sistemas I, II, III, e IV foram ajustados de acordo com as pseudo reações de primeira ordem (Equação 28) e segunda ordem (Equação 29) (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021):

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \cdot t \quad \text{Equação 28}$$

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = k \cdot t \quad \text{Equação 29}$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante azul de metileno, C é a concentração do corante num tempo t , e k é a constante de velocidade. Para k a constante de velocidade de primeira ordem em min^{-1} ou constante de velocidade de segunda ordem em $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (BEHURA; SAKTHIVEL; DAS, 2021).

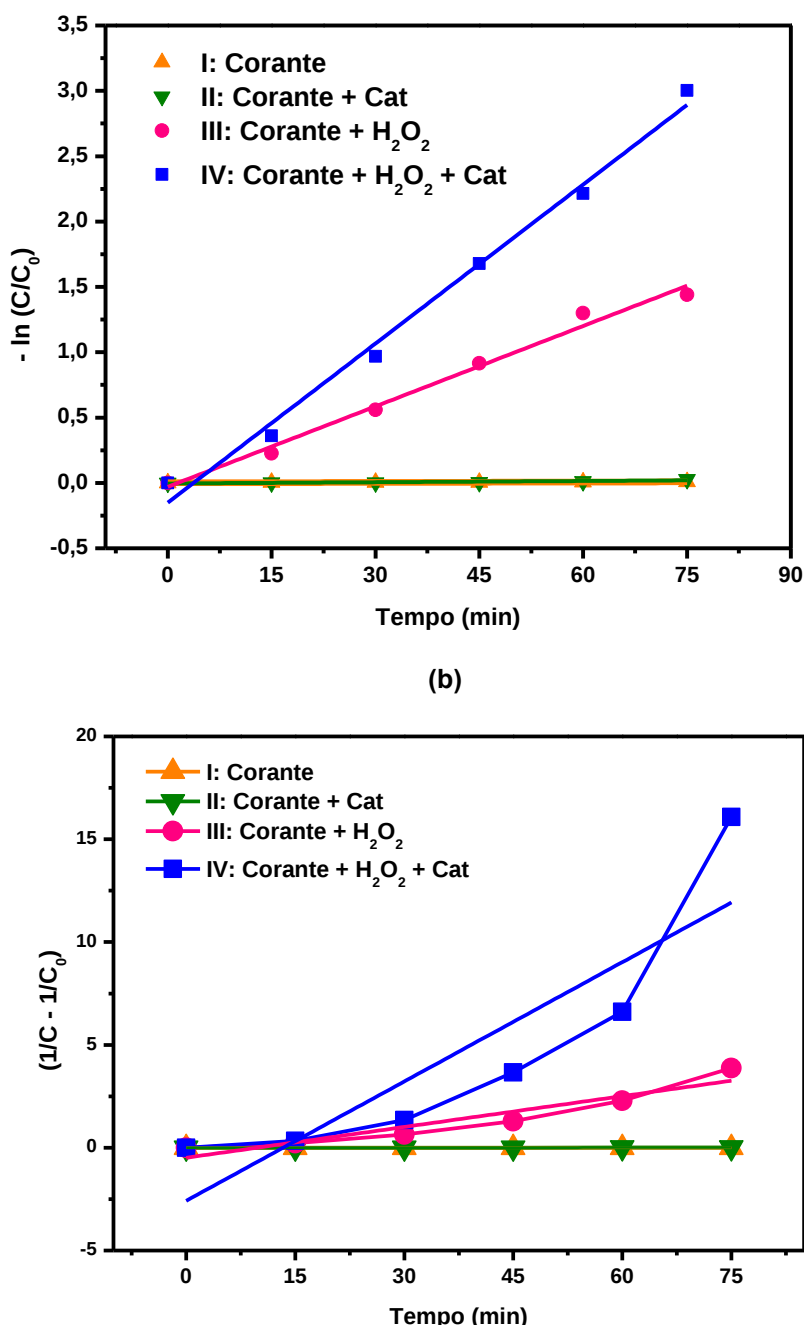
A partir dos gráficos ajustados à cinética pseudo primeira ordem (Figura 35a) e pseudo segunda ordem (Figura 35b) foi possível obter os valores de constante de velocidade (k), coeficiente de correlação (R^2) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), calculado pela Equação 30 (MAGNAGO *et al.*, 2019), apresentados na Tabela 11.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad \text{Equação 30}$$

Tabela 11. Resultados do estudo cinético de constante de velocidade (k), coeficiente de determinação (R^2) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) da ferrita aplicada à fotocatalise por reações foto-Fenton Heterogêneo para os ajustes de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.

Sistemas	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	k (10^{-2} min^{-1})	R^2 (u.a.)	$t_{1/2}$ (min)	k ($10^{-2} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2 (u.a.)	$t_{1/2}$ (min)
I: Corante AM	0,0095	0,9566	7.276,50	0,002	0,7104	34.249,79
II: Corante + Cat	0,0320	0,7646	2.165,63	0,010	0,7510	7.290,74
III: Corante + H ₂ O ₂	2,0510	0,9888	33,79	4,994	0,8814	13,88
IV: Corante + H ₂ O ₂ + Cat	4,0560	0,9909	17,09	19,343	0,7366	3,58

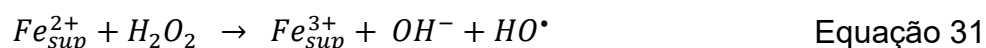
Figura 35. Representação dos gráficos do estudo cinético de (a) pseudo primeira ordem e (b) pseudo segunda ordem *versus* tempo da descoloração do corante AM nos 4 diferentes sistemas avaliados



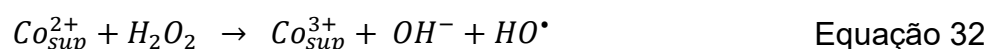
A Figura 35 e a Tabela 11 apresentaram resultados que indicam uma maior coerência e melhor ajuste cinético para as reações de pseudo primeira ordem, com boa linearidade ($R^2 > 0,9566$), constantes de velocidade menores e valores mais coerentes para os tempos de meia-vida. Por outro lado, o ajuste dos dados ao modelo de pseudo segunda ordem apresentou constantes de velocidades mais altas, tempos de meia-vida mais baixos para o Sistema IV, e a correlação linear não foi tão boa ($R^2 < 0,8814$).

Dessa forma, o modelo do sistema proposto neste trabalho apresentou melhor ajuste para a reação cinética de pseudo primeira ordem. As reações cinéticas de primeira ordem são descritas pelo mecanismo baseado em Langmuir-Hinshelwood, que é amplamente utilizado para representar reações de catálise heterogênea em que o catalisador é sólido. Ele postula que a etapa final do mecanismo completo é a interação dos reagentes na superfície do catalisador ou a própria reação química. De acordo com essa premissa, a reação ocorre entre espécies adsorvidas nos sítios ativos da superfície do catalisador na fase líquida ou gasosa. Ao adsorver os reagentes, o catalisador reduz a energia de ativação e aumenta a velocidade da reação (HOUGEN; WATSON, 1943).

A presença do catalisador CoFe_2O_4 -reciclada (20 mg) em conjunto com o peróxido de hidrogênio ($0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) no Sistema IV foi essencial para aumentar a decomposição do peróxido e a oxidação do azul de metileno. Isso resultou em um valor de constante de velocidade duas vezes maior e uma redução do tempo de meia-vida da reação em cerca de 17 minutos, se comparado ao Sistema III. É sabido que a formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) é o fator determinante da velocidade de reação (MOURA *et al.*, 2017). A formação de radicais a partir de H_2O_2 e óxidos de ferro é amplamente estudada, embora o mecanismo de geração de radicais ainda não esteja claro. Uma proposta simples é que a reação de H_2O_2 com espécies de superfície parcialmente reduzidas, como Fe^{2+} , inicie o processo, de acordo com o mecanismo de Haber-Weiss (Equação 31).

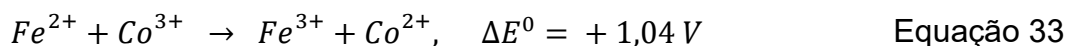


Os sítios octaédricos presentes nas ferritas de cobalto são responsáveis pela atividade catalítica, na qual os pares redox de cobalto ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) atuam em conjunto com o peróxido de hidrogênio para formar os radicais hidroxila, conforme descrito na Equação 32 (COSTA *et al.*, 2006). Dessa forma, é importante utilizar o peróxido em conjunto com o catalisador para obter uma boa atividade catalítica.



A redução de Co^{3+} por Fe^{2+} é termodinamicamente favorável uma vez que ΔE^0 é positivo e ΔG^0 é negativo, e as espécies superficiais oxidadas $\text{Co}_{\text{sup}}^{3+}$ podem ser

reduzidas por Fe^{2+} estrutural, regenerando Co_{sup}^{2+} que novamente podem ativar a magnetita (Equação 33) (COSTA *et al.*, 2006).



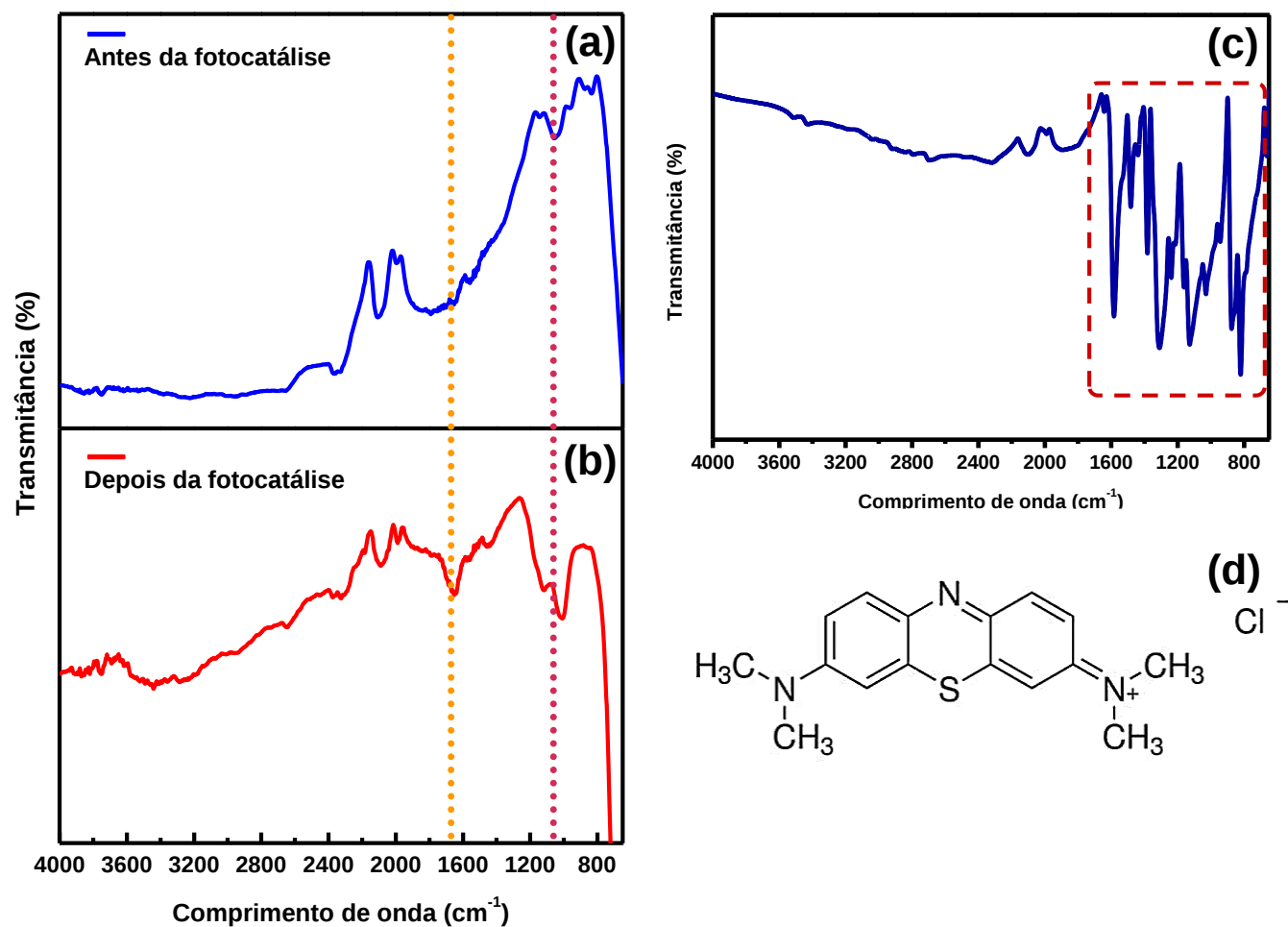
5.4.2 Caracterização da $CoFe_2O_4$ -reciclada antes e depois da fotocatálise por FTIR.

A análise por espectrometria no infravermelho (FTIR) foi realizada a fim de avaliar possíveis efeitos de adsorção do corante na superfície da $CoFe_2O_4$ -reciclada no processo de fotocatálise. A Figura 36 apresenta o espectro infravermelho (IV) da ferrita nos momentos antes (Figura 36a) e depois (Figura 36b) da fotocatálise. Inicialmente, analisou-se a região de impressão digital do azul de metileno, que se apresenta na faixa abaixo de 1.700 cm^{-1} conforme sinalizado na Figura 36c, na qual podem ser encontradas as bandas referentes às ligações presentes na estrutura da molécula (Figura 36d), como: $C = N$ de 1690 a 1640 cm^{-1} ; $C - N$ de 1350 a 1000 cm^{-1} ; $C = C$ de anel aromático de 1600 a 1475 cm^{-1} ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$); CH_3 em 1375 cm^{-1} ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$); $C - H$ em grupos metila ($\sim CH_3$) de 1300 a 1500 cm^{-1} ; $= C - H$ de 3050 a 3010 cm^{-1} (PAVIA; *et al.*, 2010).

Uma banda relevante presente próxima de 1050 cm^{-1} na Figura 36a, antes da fotocatálise, pode ser referente a ligação $C - O$ de álcool primário, devido à lavagem com álcool etílico no último passo do procedimento de síntese. Essa banda apresentou-se proeminente na Figura 36b, depois da fotocatálise, podendo ser referente à ligação $S = O$ de sulfóxidos, no qual o sulfóxido de azul de leucometileno é um subproduto formado no mecanismo de reação (GNASER *et al.*, 2005).

Especificamente no espectro depois da catálise (Fig. 36b) observa-se uma pequena proeminência da banda em 1645 cm^{-1} , que pode ser referente às ligações duplas $C = C$ da molécula do corante, evidenciando uma pequena adsorção no catalisador.

Figura 36. Espectro infravermelho da CoFe_2O_4 -reciclada (a) antes e (b) depois da fotocatalise; (c) espectro IV do corante azul de metileno e (d) fórmula molecular do corante azul de metileno.



Fonte: Molécula do azul de metileno (SIGMA ALDRICH, 2006)

5.4.3 Caracterização da solução final de descoloração depois da catálise por ICP OES.

Foi realizada uma análise da solução resultante do processo de catálise por reações foto Fenton heterogêneo com radiação solar para o sistema IV. Para isso, foram determinados os teores dos elementos Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni e Zn por meio da técnica ICP OES na solução final descolorida. A Tabela 12 apresenta as concentrações em mg.L^{-1} , teores percentuais dos elementos (% m/m) determinados e os valores máximos permitidos (mg.L^{-1}) dos parâmetros inorgânicos avaliados para os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução nº 430 de 2011 do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), que regulamenta a disposição de efluentes no Brasil (BRASIL, 2011).

Quanto ao ferro dissolvido, a Resolução CONAMA nº 430 de 2011 estabelece um limite máximo permitido de 15 mg.L^{-1} , e neste caso, pode-se afirmar que o ferro não ultrapassou esse limite, pois permaneceu abaixo do limite de quantificação. Em relação aos demais elementos regulamentados, Mn, Ni e Zn, não foram detectados na solução final. Pode-se notar que as concentrações de Al, Co e Li não oferecem grandes riscos, uma vez que não há um limite estabelecido por lei para esses elementos quanto ao descarte da solução final. Pode-se concluir que a solução final não apresenta riscos ambientais em relação aos elementos químicos quando descartada, o que está em conformidade com os princípios da Química Verde.

Tabela 12. Concentração dos elementos químicos determinados por ICP OES na solução final da catálise depois da reação de descoloração

Elementos	Unidade: mg.L^{-1}	Unidade: % m/m	Valores máximos para padrões de lançamento de efluente segundo a Resolução CONAMA nº 430, de 2011
Al	$1,20 \pm 0,95$	$0,006 \pm 0,004$	Não há
Co	$0,41 \pm 1,37$	$0,002 \pm 0,0148$	Não há
Cu	$<0,55$	$< \text{LQ}^{**}$	$1,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Fe	$<0,07$	$< \text{LQ}^{**}$	$15,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Li	$0,44 \pm 1,27$	$0,0031 \pm 0,007$	Não há
Mn	ND*	ND*	$1,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Ni	ND*	ND*	$2,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Zn	ND*	ND*	$5,0 \text{ mg.L}^{-1}$

* ND: não detectado

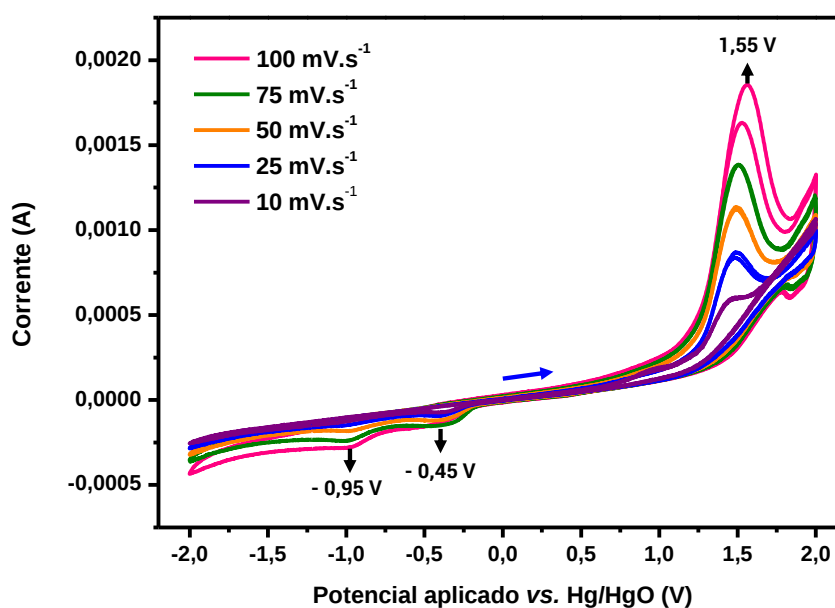
** < LQ: menor que o limite de quantificação

5.5 Propriedade eletroquímica da CoFe_2O_4 -reciclada

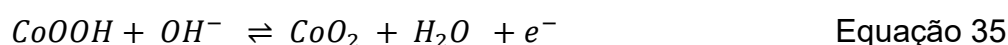
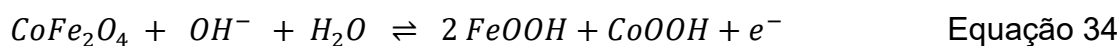
5.5.1 Voltametria cíclica da CoFe_2O_4 -reciclada

A voltametria cíclica foi feita em diferentes velocidades de varredura para se avaliar o comportamento da reação eletroquímica do $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada em processos de carga/descarga. Na Figura 37 estão apresentados os voltamogramas cíclicos do $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada numa faixa de potencial de -2,0 a 2,0 V vs. Hg/HgO em solução aquosa de KOH 1,0 mol L⁻¹ nas velocidades de varredura de 100, 75, 50, 25 e 10 mV s⁻¹, partindo de -2,0 V vs. Hg/HgO em sentido anódico. (JOSEPH WANG, 2006).

Figura 37. Voltamograma cíclico em diferentes velocidades de varredura na faixa de potencial de -2,0 a 2,0 V em KOH 1,0 mol L⁻¹ utilizando $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada



Os perfis de VC demonstram comportamento que revelam a reversibilidade das reações redox. O pico observado em 1,55 V vs. Hg/HgO pode estar associado à oxidação do Co^{2+} presente na estrutura da ferrita a Co^{3+} formando CoOOH (Equação 34). Na varredura anódica é observado um pico catódico em -0,45 V vs. Hg/HgO e outro em -0,95 V vs. Hg/HgO, que podem estar associados a redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} (Equação 34) e do Co^{3+} a Co^{2+} formando CoO_2 (Equação 35) (FERREIRA *et al.*, 2020).



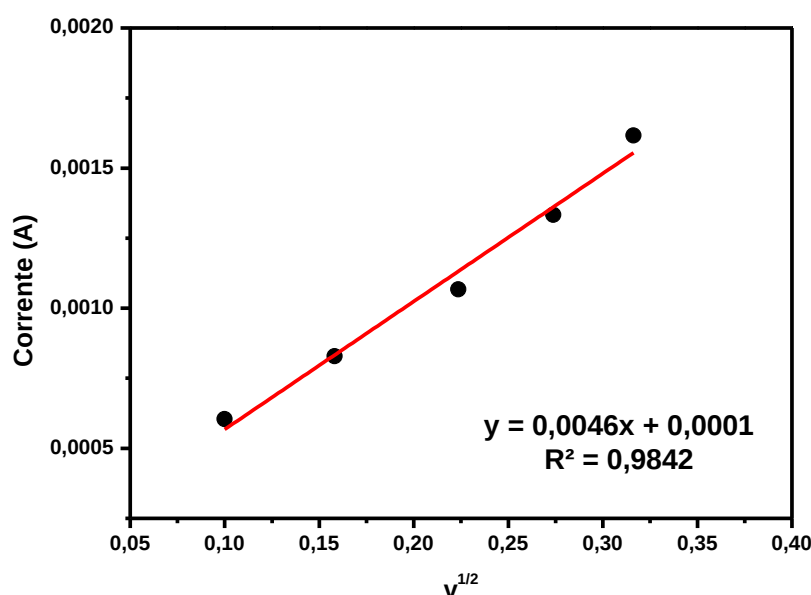
O aumento evidenciado nas correntes de pico anódicas com o aumento da velocidade de varredura pode estar relacionado à difusão de íons do eletrólito para a superfície do eletrodo. A equação de Randles-Sevcik (Equação 36) é uma equação matemática que correlaciona as correntes de pico (i_{pa} , i_{pc}) e a velocidade de varredura obtidas por voltametria cíclica para um processo reversível a 25 °C governado por difusão (JOSEPH WANG, 2006):

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad \text{Equação 36}$$

onde I_p representa a corrente de pico; n é o número total de elétrons transferidos; A refere-se à área de superfície eletroativa do eletrodo; D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), e ν é a taxa de varredura (V.s^{-1}).

De acordo com a equação, a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Ao efetuar a relação entre as correntes de pico obtidas no potencial de pico anódico de 1,55 V e a raiz quadrada de cada velocidade de varredura empregada, obteve-se o gráfico e sua respectiva equação apresentada na Figura 38. A linearidade do gráfico da Figura 38 com R^2 igual a 0,9842 mostra que a reação de eletrodo é controlada por transporte de massa, ou seja, o processo é governado por difusão (JOSEPH WANG, 2006).

Figura 38. Gráfico da corrente de pico *versus* a raiz quadrada da taxa de varredura para ETMCoFe₂O₄-reciclada



Ao analisar a resposta eletroquímica do ETMCoFe₂O–reciclada pode-se realizar as seguintes considerações:

1) Os picos anódicos/catódicos exibiram formas semelhantes nas diferentes taxas de varredura, demonstrando que os processos são reversíveis (JOSEPH WANG, 2006).

2) Os processos de oxirredução ocorreram em uma janela de potencial muito larga (-2,0 a 2,0 V). Isso indica que o material não é apropriado para aplicação como pseudocapacitor, pois não apresenta corrente capacitiva, ou seja, não tem armazenamento de carga pela dupla camada elétrica. Um bom pseudocapacitor semelhante a um supercapacitor, no qual o armazenamento de carga se dá pela dupla camada elétrica e por processos faradaicos (eletroquímicos) (JOSEPH WANG, 2006).

3) O material também não é apropriado para aplicação na eletrocatalise das reações de redução do oxigênio, pois os processos anódicos estão acontecendo em potenciais muito altos. Um bom eletrocatalisador é um material que diminui o sobrepotencial da reação, devido a isso os processos não podem ocorrer em potenciais altos (JOSEPH WANG, 2006).

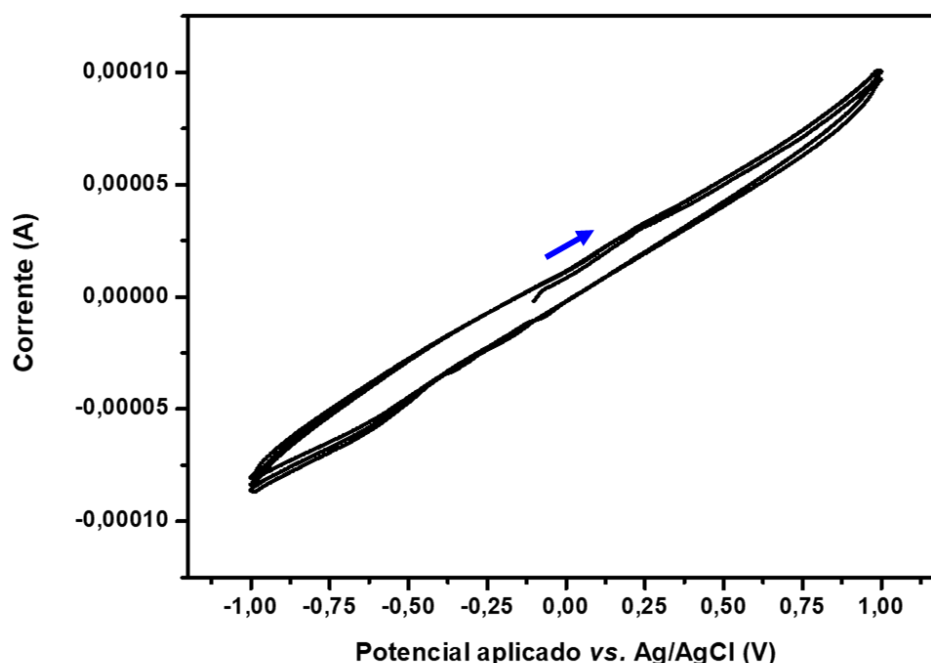
Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, testou-se a resposta eletroquímica do ETMCoFe₂O–reciclada como sensor eletroquímico de ácido ascórbico.

5.5.2 Sensor eletroquímico baseado em CoFe_2O_4 -reciclada

Antes de começar a estudar a oxidação do ácido ascórbico em solução, realizou-se uma análise de voltametria cíclica utilizando apenas o eletrodo de trabalho modificado com CoFe_2O_4 -reciclada (ETM CoFe_2O -reciclada) no eletrólito suporte, que era uma solução tampão fosfato de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH 6,6 e não continha ácido ascórbico (branco) na velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} , determinada anteriormente.

Na Figura 39, está apresentado o voltamograma cíclico do ETM CoFe_2O -reciclada. Observamos que o voltamograma não apresentou nenhuma região característica que pudesse identificar um processo redox, normalmente composto por picos que indicam a transferência de elétrons.

Figura 39. Voltamograma cíclico do eletrodo de trabalho modificado com CoFe_2O_4 -reciclada em tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a pH 6,6 e velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .



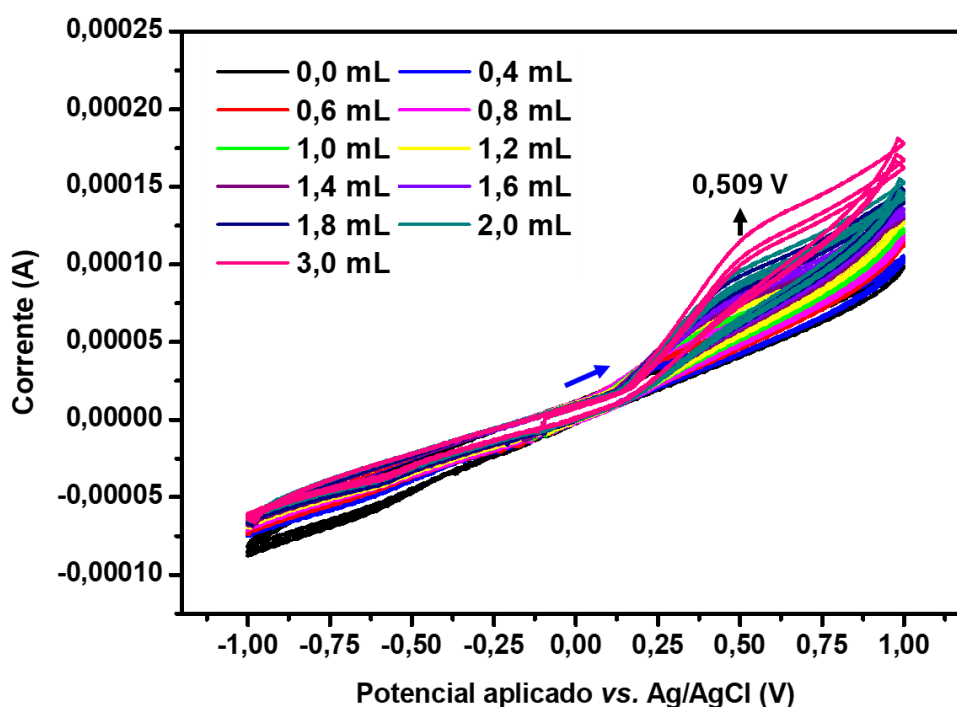
Em seguida, comparou-se o perfil de VC do ETM CoFe_2O_4 -reciclada com o perfil de oxidação do ácido ascórbico após cada adição, para identificar a resposta do material como sensor eletroquímico. As concentrações de ácido ascórbico utilizadas na célula eletroquímica estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração molar de ácido ascórbico padrão utilizadas no teste da CoFe_2O_4 -reciclada como sensor eletroquímico.

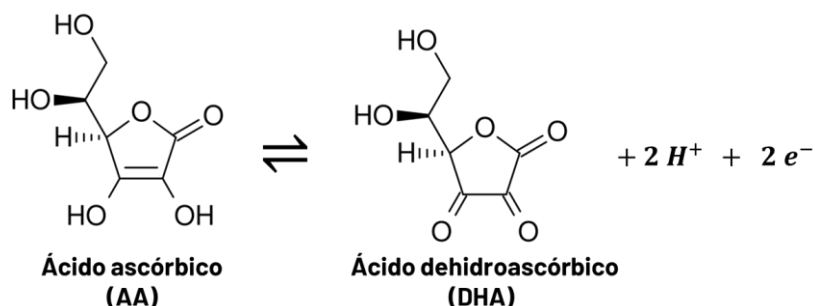
Nº	Alíquota (mL)	Concentração AA (mmol/L)
1	0,0 (branco)	0,00
2	0,2	1,96
3	0,4	3,85
4	0,6	5,66
5	0,8	7,41
6	1,0	9,09
7	1,2	10,71
8	1,4	12,28
9	1,6	13,79
10	1,8	15,25
11	2,0	16,67
12	3,0	23,08

Na Figura 40 estão apresentados os voltamogramas de resposta do $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada na presença de AA em diversas concentrações. Pode-se observar um aumento na corrente de oxidação a um potencial de 0,509 V à medida que a concentração de ácido ascórbico aumenta, o que favorece a oxidação catalítica do AA em todos os casos apresentados. Isso indica que a intensidade do pico aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração de AA na solução analisada.

Figura 40. Voltamogramas cíclicos do $\text{ETMCoFe}_2\text{O}_4$ -reciclada avaliado como sensor eletroquímico na presença de ácido ascórbico em diferentes concentrações em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} a pH 6,6 e velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .



Nesta Figura 40 observa-se um pico anódico em 0,509 V referente à oxidação do ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico, cujo potencial de oxidação ocorre em 0,59 V, como descrito na Equação 37.



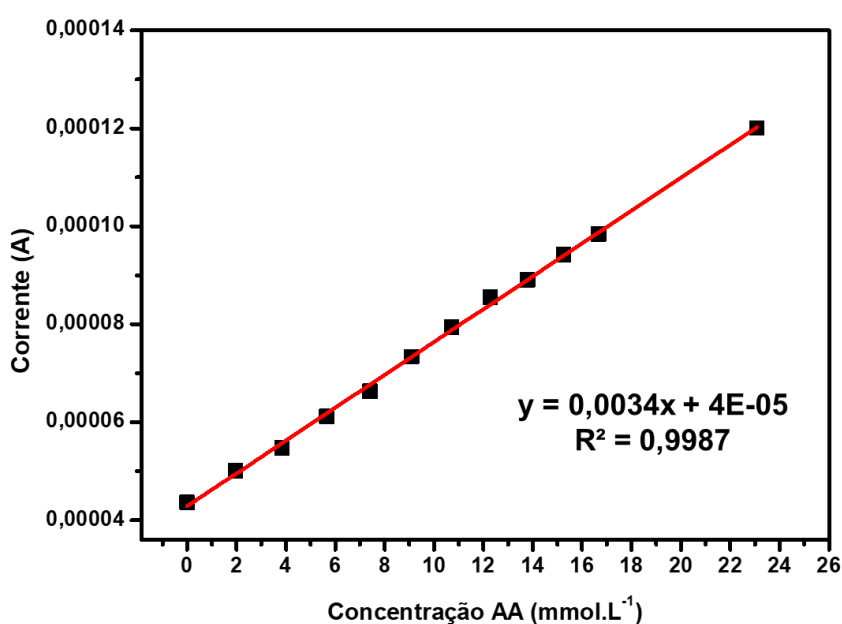
Equação 37



Fonte: Adaptado de FORNARO; COICHEV, 1998

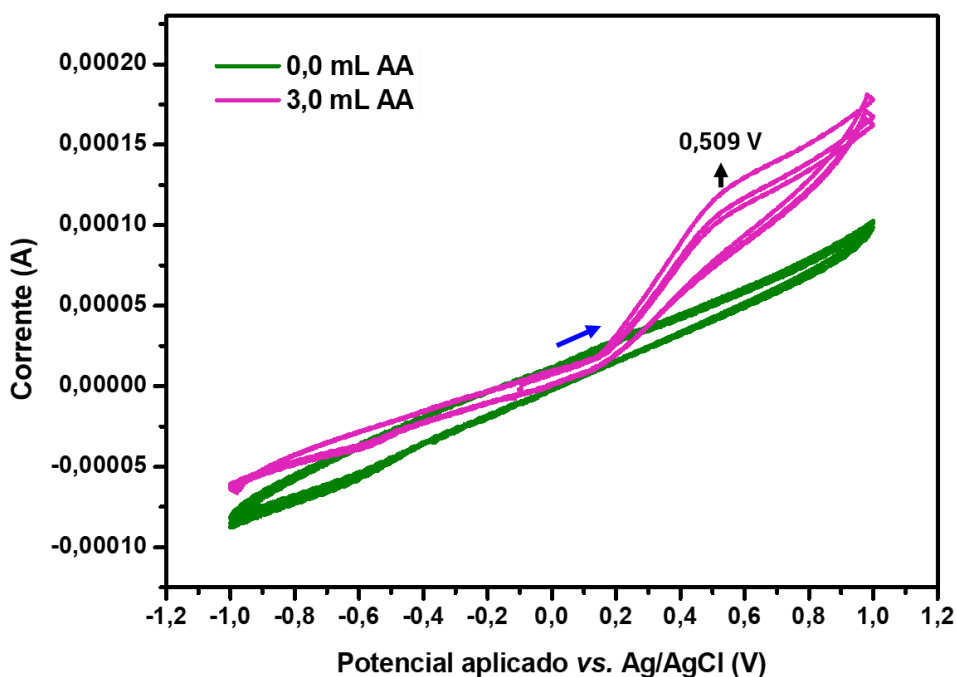
A linearidade do processo foi avaliada por uma curva de calibração analítica de 12 pontos de concentração de AA, que apresentou um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,9987, como mostra o gráfico na Figura 41. Quanto mais próximo de um (1) o R^2 , melhor o modelo linear explica as variações da corrente, o que indica que o método apresenta boa linearidade.

Figura 41. Curva de calibração amperométrica da resposta elétrica *versus* concentração de ácido ascórbico do ETMCoFe₂O₄-reciclada avaliado como sensor eletroquímico



Analisando-se isoladamente a VC do branco (sem adição de AA) e comparando-se com a VC da adição de 3,0 mL AA na Figura 42, é possível observar o nitidamente a evidência da resposta da corrente de pico anódico em 0,509 V.

Figura 42. Voltametrias cíclicas comparativas dos sistemas sem adição de ácido ascórbico (branco) e com adição de 3,0 mL de ácido ascórbico 0,1 mol.L⁻¹



Os resultados preliminares obtidos nas Figuras 40, 41, e 42 demonstraram uma boa linearidade de resposta do sistema, o que destaca a ferrita de cobalto reciclada de LiBs e RMF como um promissor sensor eletroquímico. A aplicação da ferrita de cobalto reciclada como sensor eletroquímico representa uma solução inovadora e ecologicamente correta para a preservação do meio ambiente e a redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de resíduos.

6 CONCLUSÃO

A utilização concomitante de resíduos e rejeitos (MAC e RMF) para a obtenção de ferritas de cobalto apresentou grande potencial para a reciclagem de baterias de íons de lítio (LiB) e do rejeito da mineração de ferro (RMF) na síntese da ferrita de espinélio nanoestruturada de cobalto e ferro. A composição dos materiais de partida apresentou um potencial reciclável dos rejeitos sólidos, com $45,22 \pm 0,22$ % (m/m) de Co na LiB e $14,9 \pm 1,5$ % (m/m) de Fe no rejeito da mineração.

A CoFe_2O_4 -reciclada, sintetizada pelo método sol-gel, apresentou composição cristalina da estrutura espinélio de CoFe_2O_4 por DRX e comportamento magnético ao ímã de mão. O tamanho médio do cristalito obtido foi de 54,44 nm. A análise microestrutural de MEV-EDX forneceu tamanho médio de partícula cúbicas irregulares e aglomeradas em escala nanométrica, com composição superficial de 5,65 % de Co, 13,46 % de Fe e 66,3 % de O, com ligeiro excesso de Fe, corroborando com a existência de fases secundárias de maghemita na ferrita. A análise de MEV também mostrou aglomerados de partículas irregulares com formatos cúbicos em escala nanométrica. Os resultados das análises químicas por ICP OES da CoFe_2O_4 -reciclada indicaram teores de cobalto e ferro total de $16,30 \pm 0,03\%$ e $44,84 \pm 0,04\%$ em massa, respectivamente, indicando o excesso de Fe obtido anteriormente, que corrobora com a presença de fases secundárias de maghemita na ferrita observadas por DRX.

A CoFe_2O_4 -reciclada apresentou excelente desempenho catalítico na descoloração de 95,04% do corante azul de metileno em apenas 75 minutos. O mecanismo da reação se ajustou à uma cinética de reação de primeira ordem com constante de velocidade de $0,040560 \text{ min}^{-1}$, coeficiente de correlação de 0,9909 e tempo de meia vida de reação de 17,09 min. A ausência de bandas características do corante azul de metileno na ferrita depois da catálise permite inferir que o corante não ficou adsorvido no catalisador após o término da reação.

Quanto ao descarte da solução final, os elementos de Al, Co e Li não oferecem riscos, pois não há um limite estabelecido por lei para esses elementos. O ferro dissolvido também não oferece perigo, pois permaneceu abaixo do limite de quantificação. Mn, Ni e Zn, que são elementos regulamentados, não foram detectados

na solução final, tornando-a apropriada para o descarte em relação aos parâmetros inorgânicos avaliados.

O uso da radiação solar durante o procedimento experimental promoveu economia energética, pois é uma energia livre disponível e foi realizado em um período de grande irradiação solar (6,20 kWh/m².dia), o que dispensou o uso de radiação artificial de cabines e possibilitou a realização do procedimento ao ar livre.

A CoFe₂O₄-reciclada também apresentou desempenho eletroquímico notável, sendo controlada por transporte de massa em uma área de superfície eletroativa de 0,0046 cm². Seu uso como sensor eletroquímico com eletrodo de trabalho modificado apresentou um pico anódico em 0,509 V referente à oxidação do ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico, apresentando excelente correlação linear entre concentração de AA e corrente com um coeficiente de 0,9987. Portanto, a aplicação da ferrita de cobalto reciclada como sensor eletroquímico representa uma solução inovadora e ecologicamente correta.

O trabalho realizado corrobora com a química verde, que foi aplicada para reciclar rejeitos, economizar em reagentes comerciais, utilizar energia livre disponível (radiação solar) dispensando o uso de radiação artificial e produzir um material reciclado eficiente em duas diferentes aplicações eficientes: uma na remediação de problemas ambientais como o descarte de efluentes têxteis e outra no uso como sensor eletroquímico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004. **Resíduos sólidos – Classificação**. Brasil: ABNT, 2004.

ABNT NBR 13600:1996. Solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 ° C 1996. p. 3–4.

ABNT NBR 6502. Rochas e Solos **ABNT NBR**, 1995. Seção Setembro, p. 18.

AL-THYABAT, S.; NAKAMURA, T.; SHIBATA, E.; IIZUKA, A. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 45, p. 4–17, 2013. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.12.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.005>.

ALMEIDA, Jenifer Rigo; MOURA, Mayra Nicoli; BARRADA, Renan Vicente; BARBIERI, Eldis Maria Sartori; CARNEIRO, Maria Tereza Weitzel Dias; FERREIRA, Sandra Aparecida Duarte; LELIS, Maria de Fátima Fontes; DE FREITAS, Marcos Benedito José Geraldo; BRANDÃO, Geisamanda Pedrini. Composition analysis of the cathode active material of spent Li-ion batteries leached in citric acid solution: A study to monitor and assist recycling processes. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 685, p. 589–595, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.243. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.243>.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 1–8, 2013. DOI: 10.1016/j.msec.2012.09.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>.

ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chem. Soc. Rev.**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010. DOI: 10.1039/B918763B. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B918763B>.

ANATEL. **Infográfico setorial de telecomunicações**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://sei.anatel.gov.br/sei/modulos/pesquisa/md_pesq_documento_consulta_externa.php?eEP-wqk1skrd8hSlk5Z3rN4EVg9uLJqrLYJw_9INcO6foEd3FanqOTJ_Lyo8XEmGl9Sn0e3eZt7K7Wexcixy6KJHGH_VIITPCZOt1OHh-H_-4_IHfbZuoUoN4i4XcbN.

ANITHA KUMARY, V.; DIVYA, J.; MARY NANCY, T. E.; SREEVALSAN, K. Voltammetric detection of paracetamol at cobalt ferrite nanoparticles modified glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 6610–6619, 2013.

ANNIE VINOSHA, P.; JEROME DAS, S. Investigation on the role of pH for the structural, optical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles and its effect on the photo-fenton activity. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 8662–8671, 2018. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.12.291. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.291>.

ARAÚJO, Kelly Rejane de Oliveira. **Estudo da determinação de ácido ascórbico em solução utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion®** **Estudo da determinação de ácido ascórbico em solução utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion®**. 2017. (Dissertação) Universidade Federal de Goiás, [S. l.], 2017.

ASADPOUR-ZEYNALI, Karim; LOTFI, Nasrin. Preparation of GCE modified with ZnO@CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles and its application in electrocatalytic determination of Acetaminophen. **MICRO & NANO LETTERS**, MICHAEL FARADAY HOUSE SIX HILLS WAY STEVENAGE, HERTFORD SG1 2AY, ENGLAND, v. 14, n. 14, p. 1397–1401, 2019. DOI: 10.1049/mnl.2019.0463.

ASSEFI, Mohammad; MAROUFI, Samane; YAMAUCHI, Yusuke; SAHAJWALLA, Veena. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S. l.], v. 24, p. 26–31, 2020. DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.01.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.01.005>.

AVAN, A. A.; FILIK, H. CoFe₂O₄-MWCNTs Modified Screen Printed Carbon Electrode Coupled with Magnetic CoFe₂O₄-MWCNTs Based Solid Phase Microextraction for the Detection of Bisphenol A. **CURRENT NANOSCIENCE**, Istanbul Univ, Dept Chem, Fac Engr, TR-34320 Istanbul, Turkey, v. 14, n. 3, p. 199–208, 2018. DOI: 10.2174/1573413713666171109160816 WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).

BARBIERI, E. M. S. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de Co(OH)₂, Co₃O₄ e Cobalto metálico reciclados do cátodo de baterias de íons de lítio esgotadas**. 2014. Universidade Federal do Espírito Santo, [S. l.], 2014.

BARBIERI, E. M. S.; LIMA, E. P. C.; CANTARINO, S. J.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 269, n. March, p. 158–163, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.162. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.162>.

BARTOLOMEU, Maria; NEVES, MGPMS; FAUSTINO, M. A. F.; ALMEIDA, A. Wastewater chemical contaminants: Remediation by advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S. l.], v. 17, n. 11, p. 1573–1598, 2018.

BEARD, Kirby W. **Linden's Handbook of Batteries**. Fifth Edit ed. [s.l.] : McGraw-Hill Education, 2019.

BEHURA, Reshma; SAKTHIVEL, Ramasamy; DAS, Nigamananda. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles from waste iron ore tailings and spent lithium ion batteries for photo/sono-catalytic degradation of Congo red. **Powder Technology**, [S. l.], v. 386, p. 519–527, 2021. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.03.066. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.066>.

BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 130, n. 1–2, p. 291–298, 2004. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.026.

BESSY, T. C.; BINDHU, M. R.; JOHNSON, J.; RAJAGOPAL, Rajakrishnan; KUPPUSAMY, Palaniselvam. Environmental photochemistry by cobalt doped magnesium ferrites: UV light assisted degradation of anionic azo and cationic thiazine dyes. **Chemosphere**, [S. l.], v. 299, n. February, p. 134396, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134396. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134396>.

BHAGWAT, V. R.; HUMBE, Ashok V.; MORE, S. D.; JADHAV, K. M. Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [S. l.], v. 248, n. 2, p. 114388, 2019. DOI: 10.1016/j.mseb.2019.114388. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114388>.

BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 320, p. 608–633, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717304436>.

BRASIL. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. DOU de 3.8.2010. 2010.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. **D.O.U.**, Brasil, n. Publicado no DOU nº 92 em 16/05/2011, p. 89, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

CARMIGNANO, Ottávio; VIEIRA, Sara; TEIXEIRA, Ana Paula; LAMEIRAS, Fernando; BRANDÃO, Paulo Roberto; LAGO, Rochel. Iron Ore Tailings: Characterization and Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 00, n. 00, p. 1–17, 2021. DOI: 10.21577/0103-5053.20210100. Disponível em: http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=11192&nomeArquivo=2021-0003RV.pdf.

CHAGNES, Alexandre; POSPIECH, Beata. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S. l.], v. 88, n. 7, p. 1191–1199, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>.

CHAIBAKHSH, Naz; MORADI-SHOEILI, Zeinab. **Enzyme mimetic activities of spinel substituted nanoferrites (MFe₂O₄): A review of synthesis, mechanism and potential applications**. **Materials Science and Engineering C Elsevier**, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.086. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.086>.

CHARAN, C.; SHAHI, V. K. Cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles (size: similar to 10 nm) with high surface area for selective non-enzymatic detection of uric acid with excellent sensitivity and stability. **RSC ADVANCES**, CSIR, CSIR Cent Salt & Marine Chem Res Inst, Electromembrane Proc Div, Gijubhai Badheka Marg, Bhavnagar 364002, Gujarat, India, v. 6, n. 64, p. 59457–59467, 2016. DOI: 10.1039/c6ra08746a WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).

CHÁVEZ, A. M.; GIMENO, O.; REY, A.; PLIEGO, G.; OROPESA, A. L.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J. Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 361, p. 89–98, 2019.

CHEN, Liang; TANG, Xincun; ZHANG, Yang; LI, Lianxing; ZENG, Zhiwen; ZHANG, Yi. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 108, n. 1–2, p. 80–86, 2011. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.02.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>.

CIMINELLI, Virgínia Sampaio T. Hidrometalurgia. In: CETEM/MCT (org.). **CETEM - Capítulos de Livros**. Brasil. p. 157–174. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1288>.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 209, p. 358–371, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317302084>.

Cobalt News 16/4. **Cobalt Development Institute**, [S. l.], v. 16/4, n. October, p. 1–9, 2016. Disponível em: http://www.thecdi.com/cdi/images/news_pdf/16-4_cobalt_news.pdf.

COMELLO, Stephen; GLENK, Gunther; REICHELSTEIN, Stefan. Transitioning to clean energy transportation services: Life-cycle cost analysis for vehicle fleets. **Applied Energy**, [S. l.], v. 285, n. December 2020, p. 116408, 2021. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.116408. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116408>.

CONTESTABILE, M.; PANERO, S.; SCROSATI, B. Laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 92, n. 1–2, p. 65–69, 2001. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00523-1.

COSTA, Regina C. C.; DE FÁTIMA FONTES LELIS, Maria; OLIVEIRA, Luiz C. A.; FABRIS, José D.; ARDISSON, José D.; RIOS, Rachel R. V. A.; SILVA, Cristina N.; LAGO, Rochel M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe³⁺ - xM xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 525–529, 2003. DOI: 10.1016/j.catcom.2003.08.002.

COSTA, Regina C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.;

ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_3\text{-xM xO}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 129, n. 1–3, p. 171–178, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.028.

COUTINHO, Daniel M.; VERENKAR, V. M. S. Spin canting and surface spin disorder in Ni substituted Co-Cd ferrite nanoparticles synthesized by fuel deficient combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 782, p. 392–403, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.179. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.179>.

CRESESB/CEPEL. **Irradiação solar no plano horizontal**. 2023. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/>. Acesso em: 16 jan. 2023.

DANKS, Ashleigh E.; HALL, Simon R.; SCHNEPP, Zoe. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016. DOI: 10.1039/c5mh00260e.

DE FREITAS, Victor Augusto Araújo; BREDER, Samuel Moura; SILVAS, Flávia Paulucci Cianga; RADINO ROUSE, Patrícia; DE OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves. Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. **Chemosphere**, [S. l.], v. 219, p. 328–334, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.052.

DE SOUZA, Bruna G. et al. A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 257, n. May 2020, p. 10–15, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123741.

DEWULF, Jo; VORST, Geert Van Der; DENTURCK, Kim; LANGENHOVE, Herman Van; GHYOOT, Wouter; TYTGAT, Jan; VANDEPUTTE, Kurt. Resources , Conservation and Recycling Recycling rechargeable lithium ion batteries : Critical analysis of natural resource savings. [S. l.], v. 54, n. 2010, p. 229–234, 2011. DOI: 10.1016/j.resconrec.2009.08.004.

DONADIA, JAQUELINE FRIGERIO. **Degradação De Efluentes Têxteis Pelos Processos Foto Fenton E Redutivo, Utilizando-Se Ferro Proveniente De Descarte De Atividade Mineradora**. 2011. [S. l.], 2011.

DOQ-CGCRE-008. **Orientação sobre validação de métodos analíticosInmetro**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf.

FERREIRA, Luciana S.; SILVA, Thayse R.; SILVA, Vinícius D.; SIMÕES, Thiago A.; ARAÚJO, Allan J. M.; MORALES, Marco A.; MACEDO, Daniel A. Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Cu, Co, Ni}$). **Advanced Powder Technology**, [S. l.], v. 31, n. 2, p. 604–613, 2020. DOI: 10.1016/j.appt.2019.11.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883119304248>.

FERREIRA, S. A. D.; DONADIA, J. F.; GONÇALVES, G. R.; TEIXEIRA, A. L.; FREITAS, M. B. J. G.; FERNANDES, A. A. R.; LELIS, M. F. F. **Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103144.

FERREIRA, Sandra Aparecida Duarte. **Fotodegradação do fungicida tiabendazol usando rejeitos industriais com propriedades magnéticas**. 2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, [S. l.], 2018.

FIGUEIREDO, Marina Duarte; LAMEIRAS, Fernando Soares; ARDISSON, José Domingos; ARAUJO, Maria Helena; TEIXEIRA, Ana Paula de Carvalho. Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. **Integrated Environmental Assessment and Management**, [S. l.], v. 16, n. 5, p. 636–642, 2020. DOI: 10.1002/ieam.4227.

FORNARO, Adalgiza; COICHEV, Nina. ÁCIDO L-ASCÓRBICO: REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO E DE ÓXIDO-REDUÇÃO COM ALGUNS ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO. **QUÍMICA NOVA**, 21(5) (1998), [S. l.], v. 21, n. 1, p. 9, 1998.

FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 171, n. 2, p. 953–959, 2007. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.002.

GARCIA, E. M.; SANTOS, J. S.; PEREIRA, E. C.; FREITAS, M. B. J. G. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 185, n. 1, p. 549–553, 2008. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.011.

GARCIA, Eric M.; TARO, Hosane A.; MATENCIO, Tulio; DOMINGUES, Rosana Z.; FREITAS, Marcos B. J. G. De. Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium – ion batteries : its application as coating on SOFC interconnects. [S. l.], p. 1373–1379, 2011. DOI: 10.1007/s10800-011-0339-3.

GERBALDO, María Verónica; MARCHETTI, Sergio; MENDOZA, Sandra; ELIAS, Veronica; MENDIETA, Silvia; CRIVELLO, Monica. Photocatalytic Degradation of Sodium Diclofenac Using Spinel Ferrites: Kinetic Aspects. **Topics in Catalysis**, [S. l.], v. 65, 2022. DOI: 10.1007/s11244-022-01627-0.

GLAZE, William H.; KANG, Joon won. 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**, [S. l.], v. 28, n. 11, p. 1580–1587, 1989. DOI: 10.1021/ie00095a002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00095a002>.

GNASER, Hubert; SAVINA, Michael R.; CALAWAY, Wallis F.; TRIPA, C. Emil; VERYOVKIN, Igor V.; PELLIN, Michael J. Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO 2: Surface mass spectrometry of reaction intermediates. **International Journal of Mass Spectrometry**, [S. l.], v. 245, n. 1–3, p. 61–67, 2005.

DOI: 10.1016/j.ijms.2005.07.003.

GONÇALVES, Josué M.; DE FARIA, Lucas V.; NASCIMENTO, Amanda B.; GERMSCHIEDT, Rafael L.; PATRA, Santanu; HERNÁNDEZ-SARAVIA, Lucas P.; BONACIN, Juliano A.; MUNOZ, Rodrigo A. A.; ANGNES, Lúcio. Sensing performances of spinel ferrites MFe_2O_4 ($M = Mg, Ni, Co, Mn, Cu$ and Zn) based electrochemical sensors: A review. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 1233, n. September, 2022. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340362.

GROENENDYK, Derek G.; FERRÉ, Ty P. A.; THORP, Kelly R.; RICE, Amy K. Hydrologic-process-based soil texture classifications for improved visualization of landscape function. **PLoS ONE**, [S. l.], v. 10, n. 6, 2015. DOI: 10.1371/journal.pone.0131299.

HAN, Xiaoyu; ZHAO, Yan; ZHAO, Fei; WANG, Fei; TIAN, Guangyan; LIANG, Jinsheng. Novel synthesis of nanoscale zero-valent iron from iron ore tailings and green tea for the removal of methylene blue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 656, n. PA, p. 130412, 2023. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130412. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130412>.

HANEEF, Mobeen; GUL, Iftikhar; HUSSAIN, Majid; HASSAN, Ibrar. Investigation of Magnetic and Dielectric Properties of Cobalt Cubic Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized by CTAB-Assisted Co-precipitation Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, [S. l.], v. 34, p. 1–10, 2021. DOI: 10.1007/s10948-021-05869-z.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990. DOI: 10.1021/cr00099a003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.

HOANG, V. T. et al. Facile synthesis and characterisations of cobalt ferrite-silver-graphene oxide nanocomposite in enhancing electrochemical response capacity. **ADVANCES IN NATURAL SCIENCES-NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY**, PHENIKAA Univ, Phenikaa Univ Nano Inst PHENA, Hanoi 12116, Vietnam, v. 13, n. 3, 2022. DOI: 10.1088/2043-6262/13/3/035002 WE - Emerging Sources Citation Index (ESCI).

HOUAS, Ammar; LACHHEB, Hinda; KSIBI, Mohamed; ELALOUI, Elimame; GUILLARD, Chantal; HERRMANN, Jean Marie. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.

HOUGEN, Olaf A.; WATSON, Kenneth M. Solid catalysts and reaction rates. **Ind. Eng. Chem**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 529–541, 1943.

INPE. **DSA - Radiação Ultravioleta**. 2023. Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>. Acesso em: 16 jan. 2023.

IRANI, Mohammad; ROSHANFEKR, Leila; POURAHMAD, Hamed; HARIRIAN, Ismaeil. Microporous and Mesoporous Materials Optimization of the combined

adsorption / photo-Fenton method for the simultaneous removal of phenol and paracetamol in a binary system. **MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS**, [S. l.], v. 206, p. 1–7, 2015. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.12.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.009>.

ISIDOR BUCHMANN. **BU-301a: Types of Battery Cells**. 2019. Disponível em: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells. Acesso em: 11 fev. 2019.

IYBSSD. **International Year of Basic Sciences for Sustainable Development**. 2022. DOI: 10.1515/ci-2022-0416. Disponível em: <https://www.iybssd2022.org/en/home/>.

JAUHAR, Sheenu; KAUR, Japinder; GOYAL, Ankita; SINGHAL, Sonal. **Tuning the properties of cobalt ferrite: A road towards diverse applications**. **RSC Advances**, 2016. DOI: 10.1039/c6ra21224g.

JHA, Manis Kumari; KUMARI, Anjan; JHA, Amrita Kumari; KUMAR, Vinay; HAIT, Jhumki; PANDEY, Banshi Dhar. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. **Waste Management**, [S. l.], v. 33, n. 9, p. 1890–1897, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.008>.

JING, Qiankun et al. Reciclagem de material de cátodo de LiCoO₂ de baterias de íon de lítio gastas por lixiviação aprimorada ultrassônica e regeneração em uma etapa. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, England, v. 277, n. September 2020, p. 1–11, 2022. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c01859.

JOSEPH WANG. **Analytical Eletrochemistry**. Third ed. [s.l.] : WILEY-VCH, 2006.

JUNG, Kyung Won; LEE, Soonjae; LEE, Young Jae. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe₂O₄)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 245, n. September, p. 751–759, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.035. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.035>.

JÚNIOR, Carlos; JESUS, Dosil; JÚNIOR, Gildo. Química Verde E a Tabela Periódica De Anastas E Zimmerman: Tradução E Alinhamentos Com O Desenvolvimento Sustentável. **Química Nova**, [S. l.], v. 45, n. 8, p. 1010–1019, 2022. DOI: 10.21577/0100-4042.20170893.

KALAM, Abul; AL-SEHEMI, Abdullah G.; ASSIRI, Mohammed; DU, Gaohui; AHMAD, Tokeer; AHMAD, Irfan; PANNIPARA, M. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. **Results in Physics**, [S. l.], v. 8, p. 1046–1053, 2018. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.01.045. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>.

KANAMORI, Tomohiro; MATSUDA, Motohide; MIYAKE, Michihiro. Recovery of rare metal compounds from nickel–metal hydride battery waste and their application to CH₄ dry reforming catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 169, n. 1–3,

p. 240–245, 2009. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.079. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409004890>. Acesso em: 14 fev. 2019.

KANG, Jingu; SENANAYAKE, Gamini; SOHN, Jeongsoo; SHIN, Shun Myung. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 100, n. 3–4, p. 168–171, 2010. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.10.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.

KATOWAH, Dina F.; RAHMAN, Mohammed M.; HUSSEIN, Mahmoud A.; SOBAHI, T. R.; GABAL, M. A.; ALAM, M. M.; ASIRI, Abdullah M. Ternary nanocomposite based poly(pyrrole-co-O-toluidine), cobalt ferrite and decorated chitosan as a selective Co²⁺ cationic sensor. **COMPOSITES PART B-ENGINEERING**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, v. 175, 2019. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107175.

KAVITHA, S.; KURIAN, Manju. Effect of zirconium doping in the microstructure, magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 799, p. 147–159, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.183. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.183>.

KEFENI, Kebede K.; MSAGATI, Titus A. M.; MAMBA, Bhekhe B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [S. l.], v. 215, p. 37–55, 2017. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.11.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>.

KIM, Do-Su; SOHN, Jeong-Soo; LEE, Churl-Kyoung; LEE, Jin-Ho; HAN, Kyoo-Seung; LEE, Young-Il. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 132, n. 1–2, p. 145–149, 2004. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2003.09.046. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303009820>. Acesso em: 14 fev. 2019.

KOSSOFF, D.; DUBBIN, W. E.; ALFREDSSON, M.; EDWARDS, S. J.; MACKLIN, M. G.; HUDSON-EDWARDS, K. A. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. **Applied Geochemistry**, [S. l.], v. 51, p. 229–245, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292714002212>.

LAGO, Rochel Montero. **Anexo II – Roteiro Básico do Projeto**. Belo Horizonte.

LEAL, V. M.; RIBEIRO, J. S.; COELHO, E. L. D.; FREITAS, M. B. J. G. Review: Recycling of spent lithium-ion batteries as a sustainable solution to obtain raw materials for different applications. **Journal of Energy Chemistry**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.08.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.005>.

LEAL, Vitor Moreira. **Classificação e caracterização do rejeito de mineração de ferro e fabricação materiais cerâmicos**. 2018. Universidade Federal do Espírito Santo, [S. l.], 2018.

LI, Jianjun; YUAN, Hongming; LI, Guodong; LIU, Yanju; LENG, Jinsong. Cation distribution dependence of magnetic properties of solgel prepared MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S. l.], v. 322, n. 21, p. 3396–3400, 2010. a. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.06.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.035>.

LI, Li; DUNN, Jennifer B.; ZHANG, Xiao Xiao; GAINES, Linda; CHEN, Ren Jie; WU, Feng; AMINE, Khalil. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 233, p. 180–189, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.089.

LI, Li; GE, Jing; WU, Feng; CHEN, Renjie; CHEN, Shi; WU, Borong. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 176, n. 1–3, p. 288–293, 2010. b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.

LI, Li; ZHAI, Longyu; ZHANG, Xiaoxiao; LU, Jun; CHEN, Renjie; WU, Feng; AMINE, Khalil. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 262, p. 380–385, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.013.

LI, Yuanping et al. Modification of sludge biochar by MnO₂ to degrade methylene blue: Synergistic catalysis and degradation mechanisms. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 48, n. January, p. 102864, 2022. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102864. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102864>.

LIMA, Rosa Malena Fernandes; LUZ, José Aurélio Medeiros Da. **Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes**. Rem: Revista Escola de Minas, 2001. DOI: 10.1590/s0370-44672001000200014.

LIN, Lin; LI, Ruo-hong; LI, Yun; XU, Juan; LI, Xiao-yan. Recovery of organic carbon and phosphorus from wastewater by Fe-enhanced primary sedimentation and sludge fermentation. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 54, p. 135–139, 2017.

LIN, Shu-Sung; GUROL, Mirat D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 1417–1423, 1998. DOI: 10.1021/es970648k. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es970648k>.

LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of Batteries**. [s.l: s.n.].

LME. **Price of Non-ferrous metals**. 2023.

LONG, Zeqing; LI, Qiangang; WEI, Ting; ZHANG, Guangming; REN, Zhijun.

Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 395, p. 122599, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122599. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420305884>.

LOTTERMOSER, Bernd. **Mine wastes**. [s.l.] : Springer, 2007.

MAGNAGO, L. B.; ROCHA, A. K. S.; PEGORETTI, V. C. B.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. NiFe₂O₄ synthesized from nickel recycled of spent Ni-MH batteries and their applications as a catalyst in a photo-Fenton process and as an electrochemical pseudocapacitor. **Ionics**, [S. l.], v. 25, n. 5, p. 2361–2372, 2019. DOI: 10.1007/s11581-018-2623-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2623-2>.

MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 129, n. 1–3, p. 51–65, 2007. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.001.

MENG, Fei; LIU, Qingcai; KIM, Rina; WANG, Jingxiu; LIU, Gui; GHAREMAN, Ahmad. Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 191, n. May 2019, p. 105160, 2020. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105160. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105160>.

MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. **Caso Mariana**. 2015. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/para-o-cidadao/caso-mariana/o-desastre>. Acesso em: 15 abr. 2018.

MORAIS, V. S.; BARRADA, R. V.; MOURA, M. N.; ALMEIDA, J. R.; MOREIRA, T. F. M.; GONÇALVES, G. R.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 103716, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103716. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343720300646>.

MOSSALI, Elena; PICONE, Nicoletta; GENTILINI, Luca; RODRÍGUEZ, Olga; PÉREZ, Juan Manuel; COLLEDANI, Marcello. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 264, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110500.

MOURA, M. N.; BARRADA, R. V.; ALMEIDA, J. R.; MOREIRA, T. F. M.; SCHETTINO, M. A.; FREITAS, J. C. C.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured CoFe₂O₄ recycled from spent Li-ion batteries. **Chemosphere**, [S. l.], v. 182, p. 339–347, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.036. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517307312>.

MUSTAFA, Rakib; ASMATULU, Eylem. Preparation of activated carbon using fruit, paper and clothing wastes for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 35, p. 101239, 2020.

NADEEM, Nimra; YASEEN, Muhammad; REHAN, Zulfiqar Ahmad; ZAHID, Muhammad; SHAKOOR, Rana Abdul; JILANI, Asim; IQBAL, Javed; RASUL, Shahid; SHAHID, Imran. Coal fly ash supported CoFe₂O₄ nanocomposites: Synergetic Fenton-like and photocatalytic degradation of methylene blue. **Environmental Research**, Univ Agr Faisalabad, Dept Chem, Faisalabad, Pakistan, v. 206, p. 112280, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112280. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935121015814>.

NATARAJAN, Subramanian; BAJAJ, Hari C. Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: Equilibrium, kinetics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 4631–4643, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.10.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.024>.

OLADIPO, Akeem Adeyemi; GAZI, Mustafa. Hydroxyl-enhanced magnetic chitosan microbeads for boron adsorption: Parameter optimization and selectivity in saline water. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 109, p. 23–32, 2016. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.09.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.09.005>.

OLIVEIRA, Fernando De; ALMEIDA, Anderson; PEREIRA, Renata. Chemosphere Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin e Brazil. [S. l.], v. 209, p. 411–420, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.071.

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** Elsevier, , 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.363. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIS, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução d ed. [s.l.] : Cengage Learning, 2010. DOI: 10.1590/s0100-40422007000700048.

PEGORETTI, V. C. B.; DIXINI, P. V. M.; MAGNAGO, L.; ROCHA, A. K. S.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. High-temperature (HT) LiCoO₂ recycled from spent lithium ion batteries as catalyst for oxygen evolution reaction. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 110, n. May 2018, p. 97–101, 2019. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.10.022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.022>.

PERAMUNE, Dinusha; MANATUNGA, Danushika C.; DASSANAYAKE, Rohan S.; PREMALAR, Vikum; LIYANAGE, Renuka N.; GUNATHILAKE, Chamila; ABIDI, Nouredine. Recent advances in biopolymer-based advanced oxidation processes for dye removal applications: A review. **Environmental Research**, [S. l.], v. 215, p. 114242, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114242. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935122015699>.

PI, Yunqing; GAO, Huiqin; CAO, Yangdan; CAO, Ruolin; WANG, Yanbin; SUN, Jianhui. Cobalt ferrite supported on carbon nitride matrix prepared using waste battery materials as a peroxymonosulfate activator for the degradation of levofloxacin hydrochloride. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 379, n. December 2018, p. 122377, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122377. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122377>.

PIGNATELLO, Joseph J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992. DOI: 10.1021/es00029a012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es00029a012>.

PRADO, Alexandre G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 738–744, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000500018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000500018&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

PROVETI, J. R. C.; PORTO, P. S. S.; MUNIZ, E. P.; PEREIRA, R. D.; ARAUJO, D. R.; SILVEIRA, M. B. Sol–gel proteic method using orange albedo pectin for obtaining cobalt ferrite particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S. l.], v. 75, n. 1, p. 31–37, 2015. DOI: 10.1007/s10971-015-3671-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3671-y>.

QIU, Bocheng; DENG, Yuanxin; DU, Mengmeng; XING, Mingyang; ZHANG, Jinlong. Ultradispersed cobalt ferrite nanoparticles assembled in graphene aerogel for continuous photo-fenton reaction and enhanced lithium storage performance. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 6, n. July, p. 1–10, 2016. DOI: 10.1038/srep29099. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep29099>.

QUARESMA, V. S.; AGUIAR, V. M. C.; BASTOS, A. C.; OLIVEIRA, K. S.; VIEIRA, F. V.; SÁ, F.; NETO, J. A. Baptista. The impact of trace metals in marine sediments after a tailing dam failure: the Fundão dam case (Brazil). [S. l.], 2021. DOI: 10.1007/s12665-021-09817-x.

ROCHA, A. K. S.; MAGNAGO, L. B.; SANTOS, J. J.; LEAL, V. M.; MARINS, A. A. L.; PEGORETTI, V. C. B.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 113, n. June 2018, p. 231–240, 2019. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.02.007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.007>.

SANTANA, I. L.; MOREIRA, T. F. M.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 190, n. January, p. 38–44, 2017. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.003>.

SANTHOSH, G.; NAYAKA, G. P. Cobalt recovery from spent Li-ion batteries using lactic acid as dissolution agent. **Cleaner Engineering and Technology**, [S. l.], v. 3, p. 100122, 2021. DOI: 10.1016/j.clet.2021.100122. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100122>.

SANTOS, H. G. Dos et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [s.l.: s.n.].

SARAVANAN, A.; DEIVAYANAI, V. C.; KUMAR, P. Senthil; RANGASAMY, Gayathri; HEMAVATHY, R. V.; HARSHANA, T.; GAYATHRI, N.; ALAGUMALAI, Krishnapandi. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, [S. l.], v. 308, p. 136524, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136524. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565352203017X>.

SCHERRER, P. Bestimmung dergrosse und der inneren struktur von kolloiteilchen mittels. **Gott. Nachr Math. Phys**, [S. l.], v. 2, p. 98–100, 1918.

SGROI, Massimiliano; SNYDER, Shane A.; ROCCARO, Paolo. Comparison of AOPs at pilot scale: Energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere**, [S. l.], v. 273, p. 128527, 2021.

SHAH, Jyoti; KOTNALA, R. K. Humidity sensing exclusively by physisorption of water vapors on magnesium ferrite. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 171–172, p. 832–837, 2012. DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.079. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.079>.

SHAHJALAL, Mohammad; ROY, Probir Kumar; SHAMS, Tamanna; FLY, Ashley; CHOWDHURY, Jahedul Islam; AHMED, Md Rishad; LIU, Kailong. A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues. **Energy**, [S. l.], v. 241, p. 122881, 2022. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122881. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122881>.

SHIRSATH, Sagar E.; WANG, Danyang; JADHAV, S. S.; MANE, M. L.; LI, Sean. Ferrites Obtained by Sol–Gel Method. In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 1–41. DOI: 10.1007/978-3-319-19454-7_125-3. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-19454-7_125-3.

SIGMA ALDRICH. **Fórmula molecular do azul de metileno**. 2006. DOI: 10.1101/pdb.rec8334. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/03978>.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução d ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SOMVANSHI, Sandeep B.; KHEDKAR, Mangesh V.; KHARAT, Prashant B.; JADHAV, K. M. Influential diamagnetic magnesium (Mg²⁺) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite (ZnFe₂O₄): Thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis. **Ceramics International**, [S. l.], v. 46, n. 7, p. 8640–8650, 2020. DOI:

10.1016/j.ceramint.2019.12.097. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.097>.

SOUFI, Amal; HAJJAOUI, Hind; ELMOUBARKI, Rachid; ABDENNOURI, Mohamed; QOURZAL, Samir; BARKA, Noureddine. Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review. **Applied Surface Science Advances**, [S. l.], v. 6, p. 100145, 2021. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100145. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100145>.

SOUZA, Cleusa Cristina Bueno Martha De; OLIVEIRA, Denise Corrêa De; TENÓRIO, Jorge Alberto Soares. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. [S. l.], v. 103, p. 120–126, 2001.

STATISTA. **Production of cell phones in China from December 2020 to December 2021.** 2022. Disponível em:
<https://www.statista.com/statistics/226434/production-of-cell-phones-in-china-by-month/>. Acesso em: 6 fev. 2022.

STATISTA. **Total unit shipments of personal computers (PCs) worldwide from 2006 to 2022.** 2023.

SWAIN, Basudev. Recovery and recycling of lithium: A review. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 172, p. 388–403, 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.031. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.

TANAKA, Toshikatsu; OHTA, Kazuhiro; ARAI, Noboru. Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 97–98, p. 2–6, 2001. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00502-X.

TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, [S. l.], v. 414, n. 6861, p. 359–67, 2001. DOI: 10.1038/35104644.

TEIXEIRA, Paulo César; DONAGEMMA, Guilherme Kangussu; FONTANA, Ademir; TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes. **Manual de métodos de análise de solo**. [s.l.] : Embrapa, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>.

THU, Phan Thi Kim; TRINH, Nguyen Duy; HOAN, Nguyen Thi Vuong; DU, Dang Xuan; MAU, Tran Xuan; TRUNG, Vo Huu; PHONG, Nguyen Hai; TOAN, Tran Thanh Tam; KHIEU, Dinh Quang. Synthesis of cobalt ferrite and simultaneous determination of ascorbic acid, acetaminophen and caffeine by voltammetric method using cobalt ferrite modified electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 30, n. 18, p. 17245–17261, 2019. DOI: 10.1007/s10854-019-02072-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02072-8>.

UNITED NATIONS. **SDGS**. 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>.

USEPA. Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils 1996.

Seção December, p. 1–12.

UZUNOĞLU, Deniz; ERGÜT, Memduha; KARACABEY, Pinar; ÖZER, Ayla. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via chemical precipitation as an effective photocatalyst for photo fenton-like degradation of methylene blue. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 172, n. September 2020, p. 96–105, 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.24942.

VÄYRYNEN, Antti; SALMINEN, Justin. **Lithium ion battery production**. [s.l: s.n.]. v. 46 DOI: 10.1016/j.jct.2011.09.005.

VENTURINI, Janio; TONELLI, Amanda Mallmann; WERMUTH, Tiago Bender; ZAMPIVA, Rubia Young Sun; ARCARO, Sabrina; DA CAS VIEGAS, Alexandre; BERGMANN, Carlos Pérez. Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A pathway to switching the inversion degree of spinels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S. l.], v. 482, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.03.057. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318333432>.

VENTURINI, Janio; ZAMPIVA, Rubia Young Sun; ARCARO, Sabrina; BERGMANN, Carlos Pérez. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe₂O₄) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties. **Ceramics International**, [S. l.], v. 44, n. 11, p. 12381–12388, 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.026>.

WANG, Qian; JIANG, Bin; LI, Bo; YAN, Yuying. A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 64, p. 106–128, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.033.

WANG, Xue; GAUSTAD, Gabrielle; BABBITT, Callie W.; BAILEY, Chelsea; GANTER, Matthew J.; LANDI, Brian J. Economic and environmental characterization of an evolving Li-ion battery waste stream. **Journal of environmental management**, England, v. 135, p. 126–134, 2014. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.01.021.

WANG, Zhiwei; YOU, Junhua; LI, Jingjing; XU, Jingsheng; LI, Xuanhao; ZHANG, Hangzhou. Review on cobalt ferrite as photo-Fenton catalysts for degradation of organic wastewater. **Catalysis Science & Technology**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 274–296, 2023. DOI: 10.1039/D2CY01300B. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D2CY01300B>.

WEB OF SCIENCE. **Análise de resultados de pesquisa**. 2023a.

WEB OF SCIENCE. **Análise de resultados de pesquisa**. 2023b. Disponível em: <https://www-webofscience.ez36.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/analyze-results/4178b37d-3a9c-4dd8-a67e-001cd89dad0c-38607f69>. Acesso em: 31 mar. 2023.

WEN, Chen; ZHU, Yu-Jie; KANBARA, Takaki; ZHU, Hua-Zhang; XIAO, Chang-Fa.

Effects of I and F codoped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Desalination**, [S. l.], v. 249, n. 2, p. 621–625, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.01.028. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409008194>.

XI, Guoxi; XU, Huidao; YAO, Lu. Study on preparation of NiCo ferrite using spent lithium-ion and nickel-metal hydride batteries. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 145, p. 50–55, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.03.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.002>.

YANG, Heekyong; GHOSH, Sayantani; HOLMES, David. **Explainer-Are lithium-ion batteries in EVs a fire hazard?** 2021. Disponível em: <https://kfgo.com/2021/08/23/explainer-are-lithium-ion-batteries-in-evs-a-fire-hazard/>.

YANG, Xiaobin; WANG, Zhenxing; SHAO, Lu. Construction of oil-unidirectional membrane for integrated oil collection with lossless transportation and oil-in-water emulsion purification. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 549, p. 67–74, 2018.

YANG, Yongxia; YANG, Hailun; CAO, Hongbin; WANG, Zhonghang; LIU, Chunwei; SUN, Yong; ZHAO, He; ZHANG, Yi; SUN, Zhi. Direct preparation of efficient catalyst for oxygen evolution reaction and high-purity Li₂CO₃ from spent LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ batteries. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 236, p. 117576, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.07.051. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.051>.

YU, Lichao; SUN, Aimin; SUO, Nanzhaxi; ZUO, Zhuo; ZHAO, Xiqian; ZHANG, Wei. Effect of pH on the magnetic properties and microstructure of Mg_{0.1}Co_{0.9}Fe₂O₄ prepared by sol–gel self-propagating method. **Applied Physics A**, [S. l.], v. 126, 2020. DOI: 10.1007/s00339-020-03788-9.

ZAAG, PJ Van der. **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. [s.l.: s.n.]. v. 3

ZAFAR, Qayyum; AZMER, Mohamad Izzat; AL-SEHEMI, Abdullah G.; AL-ASSIRI, Mohammad S.; KALAM, Abul; SULAIMAN, Khaulah. Evaluation of humidity sensing properties of TMBHPET thin film embedded with spinel cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, [S. l.], v. 18, n. 7, p. 186, 2016. DOI: 10.1007/s11051-016-3488-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3488-9>.

ŽALNĖRAVIČIUS, Rokas; PAŠKEVIČIUS, Algimantas; KURTINAITIENE, Marija; JAGMINAS, Arūnas. Size-dependent antimicrobial properties of the cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, [S. l.], v. 18, n. 10, p. 300, 2016. DOI: 10.1007/s11051-016-3612-x. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3612-x>.

ZARE, Ehsan Nazarzadeh; IFTEKHAR, Sidra; PARK, Yuri; JOSEPH, Jessy; SRIVASTAVA, Varsha; KHAN, Moonis Ali; MAKVANDI, Pooyan; SILLANPAA, Mika; VARMA, Rajender S. An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants.

Chemosphere, [S. l.], v. 280, p. 130907, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130907. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521013783>.

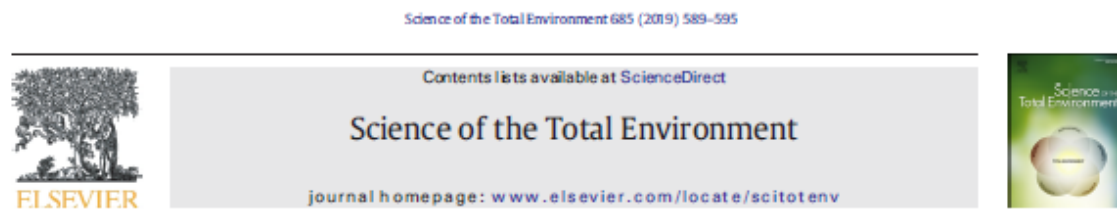
ZHAN, Lu; JIANG, Ling; ZHANG, Yongliang; GAO, Bin; XU, Zhenming. Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 390, n. October 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124651.

ZHANG, Tong; LIU, Yuanyuan; ZHONG, Shan; ZHANG, Lishan. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts. **Chemosphere**, [S. l.], v. 246, p. 125726, 2020.

ZHOU, X.; HE, W.; LI, G.; ZHANG, X.; ZHU, S.; HUANG, J.; ZHU, S. Recycling of Electrode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries. In: 2010 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOINFORMATICS AND BIOMEDICAL ENGINEERING 2010, **Anais** [...]. [s.l.: s.n.] p. 1–4. DOI: 10.1109/ICBBE.2010.5518015.

ANEXOS

ANEXO A: PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO COMO AUTORA



Composition analysis of the cathode active material of spent Li-ion batteries leached in citric acid solution: A study to monitor and assist recycling processes

Jenifer Rigo Almeida^a, Mayra Nicoli Moura^b, Renan Vicente Barrada^b, Eldis Maria Sartori Barbieri^a, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro^a, Sandra Aparecida Duarte Ferreira^b, Maria de Fátima Fontes Lelis^b, Marcos Benedito José Geraldo de Freitas^b, Geisamanda Pedrini Brandão^{a,*}

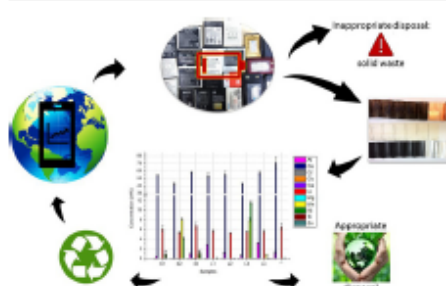
^a Laboratory of Atomic Spectrometry, Chemistry Department, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil

^b Laboratory of Electrochemistry and Electroanalysis, Chemistry Department, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil

HIGHLIGHTS

- Cathode active material of different spent Li-ion cell phone batteries were studied.
- Environmental friendly leaching to obtain metals from cathode active material of LIBs was used.
- It was quantified metals by ICP OES presenting that the recycling of other elements besides Co and Li may be feasible.
- Co, Li, Mn, Ni and Al were present in higher concentrations, whereas Cr, Cu, Mg, Ti, Ga and Zn were present.
- The chemical composition of LIBs is not shown: the knowledge assists in recycling processes and/or avoids improper disposal.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2019

Received in revised form 13 May 2019

Accepted 17 May 2019

Available online 22 May 2019

Editor: Huu Hao Ngo

Keywords:

Spent Li-ion battery

Cathode active material

Valuable metal recovery

Assist to environmental protection

Green chemistry

ABSTRACT

Spent Li-ion batteries (LIBs) despite being produced with valuable metals from non-renewable natural resources are considered hazardous solid wastes because they contain metals and organic solvents pollutants for the environment. Due to this, it becomes necessary to know the chemical composition of these spent batteries to assist in the proper disposal and/or recycling process. This study aimed to provide quantitative data regarding the chemical composition of the cathode active material (CAM) of eight different spent LIBs used in cell phones and propose relationship with their energy capacity, year of manufacture and brand. CAM powder was leached using an environmentally friendly process with citric acid (2.0 mol L^{-1}) and H_2O_2 (0.25 mol L^{-1}), and the metals concentrations were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Co (43–67 wt%), Li (5.3–6.8 wt%), Mn (0.8–8.2 wt%), Ni (0.1–1.7 wt%) and Al (0.06–3.2 wt%) were present in higher concentrations, whereas Cr (0.0005–0.002 wt%), Cu (0.01–0.05 wt%), Mg (0.005–0.02 wt%), Ti (0.001–0.07 wt%), Ga (0.0009–0.03 wt%) and Zn (0.009–0.05 wt%) were present in lower concentrations. The result obtained showed a considerable variation between CAM elemental composition, which may be related to type of electrolyte, energy capacity and year of manufacture. Since this difference in chemical composition is not shown on product labels, this work using a green

* Corresponding author.

E-mail address: geisamanda@gmail.com (G.P. Brandão).

ANEXO B: PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO COMO COAUTORA

Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (2020) 103716



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes

V.S. Morais, R.V. Barrada, M.N. Moura, J.R. Almeida, T.F.M. Moreira, G.R. Gonçalves, S.A.D. Ferreira, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas*

Laboratory of Analysis and Water Treatment, Department of Chemistry, Federal University of Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, Espírito Santo, 29075-910, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Manganese ferrite
Recycling
Photocatalysis
Photo-Fenton

ABSTRACT

The widespread use, serious environmental impacts, and high disposal costs of Zn–MnO₂ batteries make their recycling attractive and necessary. In this study, manganese ferrite was synthesized by two routes: from commercial reagents (MnFe₂O₄-R) and from manganese recovered from the cathodes of spent Zn–MnO₂ batteries (MnFe₂O₄-B). X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry revealed that the cathode material contained MnO₂, Mn₂O₃, manganese metal, and traces of zinc and lead. MnFe₂O₄-R and MnFe₂O₄-B were characterized by XRD, energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic absorption spectrometry, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). SEM and TEM showed that MnFe₂O₄-R and MnFe₂O₄-B were composed of irregularly shaped particle agglomerates of nanoscale dimensions and varied geometry. Manganese ferrites were evaluated as catalysts for the heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue. MnFe₂O₄-R and MnFe₂O₄-B achieved 98 % and 92 % decolorization in 120 min of reaction, respectively. Analysis of decolorized dye solutions by ion chromatography showed the presence of formic and acetic acids. The reactions followed pseudo-first-order kinetics. This study presents a green method to produce photocatalytic materials that may find application in wastewater treatment.

1. Introduction

Zn–MnO₂ primary batteries are widely used in electronic devices that require high discharge capacities, for example, children's toys and electric shavers [1,2]. Zn–MnO₂ cells are typically composed of 12–28 % (w/w) Zn and 26–45 % (w/w) Mn. The MnO₂ cathode can deliver discharge capacities higher than 200 mA h g^{−1} with an average voltage of 1.3 V [1–3]. Given the extensive use of batteries worldwide and their high disposal costs, it has become increasingly attractive to recycle and reuse Zn–MnO₂ batteries [4–7]. Chemists, physicists, and chemical engineers have studied, developed, and improved synthetic methods that use spent batteries as raw materials, which may help minimize the environmental impacts caused by the production and inadequate disposal of batteries, such as ecosystem damage from mining and water and soil contamination [8,9]. This practice is also in line with market-based instruments for environmental protection [10].

Organic pollutants, such as textile dyes, are other important environmental contaminants. Their complex aromatic molecular structure makes them recalcitrant to biodegradation. These persistent pollutants represent a major challenge in wastewater treatment [11–13].

Inappropriate disposal or inadequate treatment of textile wastewater has serious impacts on plant, animal, and human health. Advanced chemical and biological processes can be used for dye degradation. The most common methods include advanced oxidation processes (AOPs) and bioreactor processes [14,15].

Manganese ferrite (MnFe₂O₄) is an important catalytic compound applied in supercapacitors and electrochemical devices [16–19]. Its easy synthesis, chemical and structural stability, and magnetic properties make its use in AOPs for removal of aqueous organic pollutants an economically and environmentally interesting option [20–25]. This compound can be synthesized using materials recycled from spent batteries [26–29].

Ibrahim et al. [22] synthesized MnFe₂O₄ by the hydrothermal sol–gel method and used the material as a heterogeneous catalyst for nitroarene reduction. MnFe₂O₄ exhibited good performance in reducing 4-nitrophenol, 2,4,6-trinitrophenol, and 4-nitroaniline. Nitro compounds were converted to their corresponding amino derivatives in about 270 s with 100 % efficiency. Hou et al. [30] synthesized MnFe₂O₄ nanorods by the hydrothermal method and evaluated their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue; 67 %

* Corresponding author.

E-mail address: marcos.freitas@pq.cnpq.br (M.B.J.G. Freitas).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103716>

Received 4 November 2019; Received in revised form 10 January 2020; Accepted 23 January 2020

Available online 06 February 2020

2213-3437/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103716>