



**ALINE APARECIDA CAETANO**

**MINERAÇÃO URBANA: BENEFICIAMENTO DE  
COMPONENTE CATÓDICO DE PILHAS PARA A SÍNTESE DE  
CATALISADORES APLICADOS EM PROCESSOS DE  
DEGRADAÇÃO**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**ALINE APARECIDA CAETANO**

**MINERAÇÃO URBANA: BENEFICIAMENTO DE COMPONENTE CATÓDICO DE  
PILHAS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES APLICADOS EM PROCESSOS DE  
DEGRADAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/bioquímica, para obtenção do título de Doutor.

Dra. Iara do Rosário Guimarães

Orientadora

Dra. Pricila Maria Batista Chagas

Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Caetano, Aline Aparecida.

Mineração urbana: Beneficiamento de componente catódico de pilhas para a síntese de catalisadores aplicados em processos de degradação / Aline Aparecida Caetano. - 2023.

94 p. : il.

Orientador(a): Iara Do Rosário Guimarães.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Resíduos. 2. Catálise Heterogênea. 3. Economia circular. I. Guimarães, Iara Do Rosário. II. Chagas, Pricila Maria Batista. III. Título.

**ALINE APARECIDA CAETANO**

**MINERAÇÃO URBANA: BENEFICIAMENTO DE COMPONENTE CATÓDICO DE PILHAS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES APLICADOS EM PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO**

**URBAN MINING: IMPROVEMENT OF CATHODE COMPONENT OF BATTERIES FOR THE SYNTHESIS OF CATALYST APPLIED IN DEGRADATION PROCESSES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/bioquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 26 de abril de 2023.  
Dr. André Esteves Nogueira UFOP  
Dra. Eliane Cristina De Resende IFMG  
Dr. Fabiano Magalhães UFLA  
Dra. Jenaina Ribeiro Soares UFLA

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora

Dra. Pricila Maria Batista Chagas  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2023**

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço a Deus pela oportunidade de estudar e por ter colocado pessoas tão especiais na minha vida... A começar por minha família, em especial meus pais, Denilson e Luciléia, e minha irmã Adrielle. Pai e mãe, obrigada por todo o apoio, incentivo e carinho durante esta jornada. Dri, obrigada pela amizade e pelo entusiasmo com sua profissão. Saiba que você sempre foi minha inspiração e exemplo de dedicação aos estudos.

A minha orientadora Iara e coorientadora Pricila pela amizade, orientação e companheirismo. Por serem exemplos de mulheres fortes e otimistas. Mas saibam que sou grata principalmente pela sensibilidade e paciência em tantos momentos. Obrigada por acreditarem e confiarem em mim.

Ao professor Guerreiro que me socorreu tantas vezes com os problemas do laboratório. Obrigada pelos ensinamentos e por acolher com paciência e humildade os meus questionamentos simplórios.

A todos os amigos e colegas do laboratório de Catálise e Novos Materiais da UFLA. Em especial aos professores Jonas e Walcleé, Joalis, Sávia, Rafael, Sibebe, Alice, Gabriel, Pedro, Franciane e Lidyane. Já estou com saudades das confraternizações e das conversas diárias durante o café após o almoço.

Aos responsáveis e técnicos(as) da Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ-UFLA) e Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME-UFLA).

A Juliana Arriel, Júlio Terra, Raphael Felca, prof. Carlos Alberto Silva, Bruno e Mariene por colaborarem nas análises de caracterização.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química.

Aos programas de pós-graduação em Agroquímica (PPGAQ) e Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG).

Gratidão a todos!

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

Antoine Lavoisier

## RESUMO

Historicamente, o termo lixo tem sido utilizado para designar os subprodutos das atividades humanas e produtos pós-consumo. No entanto, nos últimos anos, a compreensão de que esses refulgos são passíveis de serem reutilizados, reciclados ou transformados em recursos valiosos levou a uma mudança na terminologia usada para descrevê-los. Em vez de lixo, eles são agora referidos como "resíduos" ou "materiais recicláveis", e uma variedade de tecnologias e práticas estão sendo desenvolvidas para recuperar e reutilizar esses materiais de forma mais sustentável. Dentro deste contexto, e tendo em vista o elevado volume de resíduos eletroeletrônicos gerados anualmente, o presente trabalho teve como objetivo principal a modificação de resíduos de pilhas para aplicação como catalisadores em processos de degradação. A pasta eletrolítica, componente da porção catódica de pilhas comuns de zinco-carbono, rica em óxidos de manganês, foi submetida a etapas de pré-tratamento, como homogeneização e lixiviação neutra. Este material foi denominado de BM e empregado na síntese dos demais catalisadores. Dois tratamentos foram propostos para o melhoramento da atividade catalítica do sólido precursor BM: tratamento térmico em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio (BM<sub>N<sub>2</sub></sub>) e ativação ácida com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), seguida por tratamento térmico em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>). Os materiais BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> foram caracterizados quanto suas propriedades químicas e texturais, empregando diferentes técnicas, como Difractometria de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Porosimetria de adsorção/condensação gasosa, Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), dentre outras. Os resultados evidenciaram diferentes modificações na pasta eletrolítica pré-tratada após os tratamentos realizados, especialmente relacionados a composição química e características superficiais, como o aumento de porosidade e área superficial específica BET. Por meio da análise de DRX, foi possível identificar diferentes fases cristalinas no sólido precursor (BM) e, após os tratamentos (BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>), bem como observar diferenças no perfil cristalino. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada inicialmente na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que consiste em uma etapa importante para a produção de espécies reativas de oxigênio em reações do tipo Fenton. O material submetido a ativação ácida (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>) apresentou alta atividade na reação estudada por diversos ciclos catalíticos em comparação aos outros materiais. Posteriormente, os catalisadores foram aplicados em processos de oxidação de contaminante orgânico, utilizando o azul de metileno (AM) como molécula modelo. Paralelamente a esse estudo, diferentes moléculas, como ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC), ácido fórmico (AF) e hidroquinona (HQ) foram avaliadas como cocatalisadores na reação de degradação do AM. Foi observado que o AC apresenta um efeito inibitório na reação de degradação do AM, resultando em uma diminuição na eficiência da reação. Por outro lado, HQ e o AF atuam em um processo sinérgico com os catalisadores preparados, promovendo um aumento na degradação do AM. O efeito promotor da atividade catalítica foi observado quando a HQ foi utilizada nas concentrações de 1,65 mmol L<sup>-1</sup> e 16,5 mmol L<sup>-1</sup> e o AF na concentração de 57,9 mmol L<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Resíduos. Catálise Heterogênea. Economia circular. Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Contaminação. POAs. Azul de metileno. Cocatalisadores.

## ABSTRACT

Historically, the term "trash" has been used to refer to the byproducts of human activities and post-consumer products. However, in recent years, the understanding that these scraps can be reused, recycled, or transformed into valuable resources has led to a change in the terminology used to describe them. Instead of "trash," they are now referred to as "waste" or "recyclable materials," and a variety of technologies and practices are being developed to recover and reuse these materials more sustainably. Within this context, and considering the high volume of electronic waste generated annually, the main objective of this study was the modification of battery waste for application as catalysts in oxidation processes. The electrolyte paste, a component of the cathodic portion of common zinc-carbon batteries, rich in manganese oxides, underwent pretreatment steps such as homogenization and neutral leaching. This material was named BM and employed in the synthesis of the other catalysts. Two treatments were proposed to improve the catalytic activity of the BM precursor solid: thermal treatment in an inert atmosphere with a nitrogen flow (BM<sub>N<sub>2</sub></sub>) and acid activation with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), followed by thermal treatment in an inert atmosphere with a nitrogen flow (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>). The BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub>, and BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> materials were characterized for their chemical and textural properties using different techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Gas Adsorption/Condensation Porosimetry, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), among others. The results revealed different modifications in the pre-treated electrolytic paste after the performed treatments, especially regarding chemical composition and surface characteristics, such as increased porosity and specific surface area (BET). XRD analysis enabled the identification of different crystalline phases in the precursor solid (BM) and after the treatments (BM<sub>N<sub>2</sub></sub> and BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>), as well as the observation of differences in the crystalline profile. The catalytic activity of the materials was initially evaluated in the decomposition reaction of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), which is an important step for the production of reactive oxygen species in Fenton-like reactions. The material subjected to acid activation (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>) exhibited high activity in the studied reaction over multiple catalytic cycles compared to the other materials. Subsequently, the catalysts were applied in organic contaminant oxidation processes using methylene blue (MB) as a model molecule. Concurrently with this study, different molecules such as ascorbic acid (AA), citric acid (AC), formic acid (AF), and hydroquinone (HQ) were evaluated as co-catalysts in the degradation reaction of MB. It was observed that AC has an inhibitory effect on the degradation reaction of MB, resulting in a decrease in reaction efficiency. On the other hand, HQ and AF act synergistically with the prepared catalysts, promoting an increase in MB degradation. The promoting effect on catalytic activity was observed when HQ was used at concentrations of 1.65 mmol L<sup>-1</sup> and 16.5 mmol L<sup>-1</sup>, and AF at a concentration of 57.9 mmol L<sup>-1</sup>.

**KEYWORDS:** Waste. Heterogeneous Catalysis. Circular Economy. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. Contamination. AOPs. Methylene Blue. Co-catalysts.



## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Estimativa da composição gravimétrica dos RSU coletados no Brasil. ....	16
Figura 2 - Representação do sistema de logística reversa. ....	17
Figura 3 - Disponibilidade de elementos e dados de reciclagem. ....	19
Figura 4 - Corte típico de uma pilha cilíndrica de zinco-carbono. ....	21
Figura 5 - Rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas empregadas na recuperação dos componentes metálicos de pilhas comuns. ....	23
Figura 6 - Representação estrutural de diferentes óxidos de manganês. ....	25
Figura 7 - Esquema representativo das principais diferenças entre o ciclo catalítico do sistema Fenton clássico e tipo Fenton. ....	29

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura (a) BM; (b) BM <sub>N<sub>2</sub></sub> ; (c) BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> . ....	44
Figura 2 - (a-c) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K; (d) Distribuição de tamanho de poros obtidas a partir dos ramos de adsorção e dessorção das isotermas de N <sub>2</sub> empregando o método DFT; e características texturais dos materiais (Tabela). ....	46
Figura 3 - Difractogramas de raios-x dos materiais BM, BM <sub>N<sub>2</sub></sub> e BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> . ....	47
Figura 4 - Espectros EDS da pasta eletrolítica (a) BM; (b-c) materiais tratados; (d-f) Mapeamento em linha EDS. ....	48
Figura 5 - Curvas TGA-DTA dos materiais BM, BM <sub>N<sub>2</sub></sub> e BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> (a, c, e) em atmosfera com fluxo de ar sintético (10°C min <sup>-1</sup> ); (b, d, f) em atmosfera com fluxo de N <sub>2</sub> (10°C min <sup>-1</sup> ). ....	51
Figura 6 - Espectros XPS de alta resolução de (a) Zn 2p; (b) Mn 2p; (c) O 2s. Os espectros de oxigênio foram ajustados usando o software Casa XPS, empregando a linha de base Shirley e função Voigt LA (1.53,243) para forma de curva. ....	53
Figura 7 - Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença dos catalisadores monitorada pelo volume de O <sub>2</sub> evoluído. Condições experimentais: 10 mL de água deionizada, 0,1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%, 10 mg catalisador; T= 27 ± 3°C. ....	54
Figura 8 - Decomposição catalítica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> monitorada por sua concentração residual normalizada. 10 mg de catalisador, 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de	

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%. Controle: 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; T= 30°C; agitação mecânica. ....	55
Figura 9 - Gráficos com os ajustes de modelos cinéticos de (a) primeira ordem e (b) segunda ordem; (c) expansão da faixa de tempo de 0–30 min. ....	57
Figura 10 - Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em ciclos catalíticos consecutivos na presença dos catalisadores BM, BM <sub>N<sub>2</sub></sub> e BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> . Condições experimentais: 10 mg de catalisador, 0,1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%, 10 mL de água deionizada; T= 30°C; agitação mecânica. ....	58
 <b>ARTIGO 2</b>	
Figura 1- Organograma dos tratamentos realizados na pasta eletrolítica de pilhas esgotadas zinco-carbono. ....	72
Figura 2- Determinação dos metais majoritários nos catalisadores por análise semi-quantitativa pXRF. ....	76
Figura 3 - (a-i) Cinética de degradação do AM variando as concentrações do catalisador, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e AM. Condições experimentais: 38 mL de AM (50 ou 100 mg L <sup>-1</sup> ); 20 ou 40 mg de catalisador; 0,1 ou 0,2 ou 0,4 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; T= 40 °C; agitação mecânica. ....	77
Figura 4 - Cinética de degradação do corante AM na presença de 40 mg de catalisador; 38 mL de AM 50 mg L <sup>-1</sup> ; 0,2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; T= 40°C; agitação mecânica; pH= 6,5. Controle: 38 mL de AM 50 mg L <sup>-1</sup> ; 0,2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%. Molécula do AM (PubChem). ....	78
Figura 5 - (a) Análise de toxicidade do sobrenadante da degradação catalítica do AM na viabilidade de nematóides <i>P. redivivus</i> . As barras com os mesmos símbolos são estatisticamente equivalentes. ....	79
Figura 6 - Degradação do azul de metileno (AM) empregando aditivos orgânicos em diferentes proporções [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[orgânico]. Condições experimentais: solução de AM 50 mg L <sup>-1</sup> ; 0,2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%; 40 mg de materiais. Agitação em banho termostático a 40°C por 120 min. ....	81
Figura 7 - Degradação do AM na presença da mistura equimolar de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ácido fórmico. ....	84

Figura 8 - Relação entre a degradação do AM em função do pH reacional após a adição do ácido ascórbico. Condições: 19 mL de AM ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ); 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%); 0,9 mL de AA. ....

## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Tabela 1 - Análise elementar da pasta eletrolítica pré-tratada (BM).....	43
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos calculados por modelos de análise de regressão linear ....	57

#### ARTIGO 2

Tabela 1 - Variação das condições experimentais na degradação do azul de metileno. ....	73
Tabela 2 - Relação concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /composto orgânico e suas respectivas estruturas.....	74
Tabela 3 - Valores de pH do meio reacional na presença dos compostos orgânicos ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico e hidroquinona.....	83

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABREE	Associação Brasileira de Reciclagem de Eletroeletrônicos e Eletrodomésticos
AC	Ácido cítrico
AF	Ácido fórmico
AM	Azul de metileno
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BM	Pasta eletrolítica pré-tratada
BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>	Pasta eletrolítica pré-tratada após ativação ácida e tratamento térmico
BM <sub>N<sub>2</sub></sub>	Pasta eletrolítica pré-tratada após tratamento térmico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DP	Desvio padrão
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EEE	Equipamentos Eletroeletrônicos
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
HQ	Hidroquinona
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Mt	Megatoneladas
NBR	Norma Brasileira
NDIR	Non-Dispersive Infrared Spectroscopy
PLANARES	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POAs	Processos Oxidativos Avançados
REEs	Resíduos Eletroeletrônicos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
T	Toneladas
COV	Compostos Orgânicos Voláteis

## SUMÁRIO

	<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>14</b>
	<b>PRIMEIRA PARTE .....</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>RESÍDUOS SÓLIDOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>PILHAS COMUNS: COMPOSIÇÃO E RECICLAGEM.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3</b>	<b>ÓXIDOS DE MANGANÊS .....</b>	<b>25</b>
<b>2.4</b>	<b>POLUENTES ORGÂNICOS.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5</b>	<b>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) .....</b>	<b>27</b>
<b>2.5.1</b>	<b>PROCESSOS FENTON E TIPO FENTON .....</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>30</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>32</b>
	<b>SEGUNDA PARTE - ARTIGOS.....</b>	<b>38</b>
	<b>ARTIGO 1 - CATALISADORES PREPARADOS A PARTIR DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS: ALTA ATIVIDADE E ESTABILIDADE NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....</b>	<b>38</b>
	<b>ARTIGO 2 - RESÍDUOS DE PILHAS MODIFICADOS EMPREGADOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE MOLÉCULA MODELO: ADITIVOS ORGÂNICOS COMO ESTRATÉGIA PARA MAXIMIZAÇÃO DE PROCESSO TIPO FENTON.....</b>	<b>69</b>

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho propõe uma alternativa de reciclagem de sucata eletrônica, em particular, pilhas desgastadas de zinco-carbono, ricas em óxidos de manganês e zinco. Embora haja diversos trabalhos na literatura que abordam o tratamento de resíduos de pilhas empregando diferentes ácidos, a maioria deles se concentram unicamente na separação e recuperação dos componentes metálicos. Deste modo, a originalidade desse estudo reside no tratamento ácido da pasta eletrolítica com o propósito de ativação do sólido e enriquecimento da superfície para sua utilização como material funcional no tratamento de contaminantes orgânicos.

A tese está dividida em duas partes: *(i)* a primeira parte é referente ao resumo geral, introdução geral, referencial teórico e considerações gerais; *(ii)* a segunda parte é composta por dois artigos científicos elaborados de acordo com as normas dos periódicos escolhidos para submissão.

No primeiro artigo, é descrito o estudo da modificação da pasta eletrolítica obtida a partir do desmantelamento de pilhas zinco-carbono de diferentes marcas e tamanhos, coletadas no Laboratório de Catálise e Novos Materiais da UFLA. A pasta eletrolítica de pilhas é geralmente constituída por uma mistura de um sólido condutor, como grafite, com um líquido condutor, para formar uma pasta espessa. A função da pasta eletrolítica é proporcionar um meio condutor para a transferência de íons entre o ânodo e o cátodo, permitindo a geração de uma corrente elétrica. Neste trabalho em particular, sempre que mencionarmos a expressão "pasta eletrolítica", ela estará implícita a presença do cátodo. Neste estudo, o resíduo foi submetido a processo de lixiviação neutra, para remoção do eletrólito, tratamentos térmicos e ativação com ácido sulfúrico com o objetivo de aumentar sua atividade catalítica. A pasta eletrolítica pré-tratada (BM) e, após os tratamentos (BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>), foi caracterizada e suas propriedades redox avaliadas na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

No segundo artigo, os materiais previamente preparados e caracterizados foram empregados em reações de oxidação da molécula modelo azul de metileno (AM). O efeito de diferentes potencializadores de reação, como ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC), ácido fórmico (AF) e hidroquinona (HQ) na atividade catalítica dos materiais foram avaliados e discutidos.

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1 INTRODUÇÃO GERAL**

A Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra em meados do século XVIII, marcou a transição da manufatura para a indústria mecânica. O aumento da produção e consequente oferta de bens impulsionou a aquisição de produtos, o que por sua vez intensificou o acúmulo de materiais (SILVEIRA, 2021). A partir daí, as mudanças na composição dos bens de consumo refletiram na composição dos resíduos, inicialmente de predominância orgânica e de fácil assimilação pelo ambiente, para resíduos sintéticos e de alta durabilidade (SILVEIRA, 2021). Entretanto, a minimização na geração e o descarte consciente de resíduos só se tornou uma preocupação dois séculos mais tarde, quando os efeitos nocivos do “novo” padrão de produção já haviam se manifestado por meio de episódios “isolados” de poluição ambiental (POTT; ESTRELA, 2017).

Com o objetivo de tornar o desenvolvimento econômico menos impactante ao meio ambiente diversos acordos, convenções e leis ambientais foram implementados em todo o mundo, sobretudo, na década de 1990, período que marca significativas transformações relacionadas a questão ambiental. Desde então, o tradicional modelo linear de desenvolvimento<sup>1</sup>, tendo como premissa que a natureza é fonte inesgotável de recursos materiais e energéticos e que ainda possua capacidade infinita de deposição, vem sendo substituído por um modelo circular, baseado no ciclo de vida do produto, em que a quantidade de resíduos a serem reaproveitados dentro do sistema produtivo seja cada vez maior e a quantidade a ser disposta, menor (DEMAJOROVIC, 1995; ZANIN; MANCINI, 2005).

Nessa mesma linha, surge a ecologia industrial, um campo de estudos relativamente novo, difundido principalmente em países desenvolvidos, que preconiza uma abordagem integrada entre os processos de produção de bens e serviços com o meio-ambiente. O objetivo é maximizar a eficiência na utilização de matérias-primas e energia e minimizar os impactos no ambiente, de modo a reduzir a geração de resíduos (MANAHAN, 2013). A ecologia industrial está vinculada a economia circular que visa manter o valor dos produtos em cada ponto de sua vida, minimizar a geração de resíduos e, eventualmente, fechar o ciclo de materiais por meio da reciclagem de alto valor (SALMENPERÄ e al. 2021). Assim, sob uma nova óptica, os resíduos passam a ser classificados como recursos, com valor econômico agregado.

---

<sup>1</sup> Engloba a extração de recursos naturais, manufatura, consumo e disposição dos produtos pós-consumo.



No ano de 2022 foram gerados no Brasil cerca de 81,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU), o que corresponde, em média, a 1,043 kg de resíduos diários produzidos por habitante (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE, 2022). Grande parte dos RSU são constituídos por materiais recicláveis que podem retornar à cadeia produtiva, gerando renda para trabalhadores e permitindo a obtenção de lucros expressivos para determinados setores industriais. Um exemplo de RSU com grande potencial tecnológico são as pilhas comuns, utilizadas para operar muitos aparelhos eletrônicos e elétricos na vida cotidiana. Estes resíduos são constituídos por uma variedade de materiais, em sua grande maioria reutilizáveis e/ou recicláveis. As porções de maior interesse são o cátodo e o ânodo, ricos em metais.

Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de buscar aplicação para resíduos de pilhas, em especial a porção catódica, para atuarem como catalisadores em reações de oxidação de moléculas orgânicas em matrizes aquosas. Esse trabalho se mostrou pertinente devido: (i) ao enorme volume de resíduos de pilhas gerados anualmente; e (ii) a constituição química regular destes resíduos que os tornam mais funcionais quando comparados a outros resíduos sólidos de composição variável.

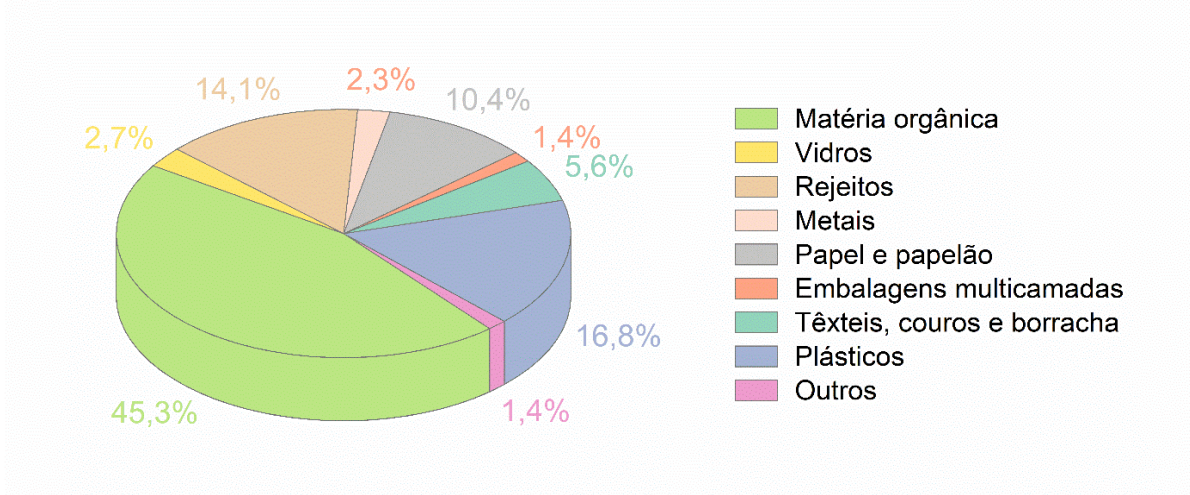
## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Resíduos sólidos**

A Norma Brasileira NBR 10.004/2004 da Associação Brasileira De Normas Técnicas, classifica como resíduos sólidos aqueles “nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição” (ABNT, 2004). A principal característica dos resíduos sólidos é o seu menor grau de dispersão, quando comparado a resíduos líquidos e gasosos. Além disso, uma parcela significativa do volume total dos resíduos sólidos encontra-se nas residências nos centros urbanos enquanto, que os resíduos líquidos e gasosos geralmente estão localizados nas indústrias (DEMAJOROVIC, 1995).

De acordo com estimativas, a gravimetria nacional dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é composta principalmente por resíduos orgânicos, correspondente a 45,3%, seguido pelos resíduos recicláveis secos, como plásticos, papel, papelão, metais, dentre outros, que somam 35% do total de RSU gerados no ano de 2020 (Figura 1) (ABRELPE, 2020).

Figura 1 - Estimativa da composição gravimétrica dos RSU coletados no Brasil.



Fonte: Do autor (2023).

Em território nacional, a reciclagem de resíduos sólidos é incentivada pela Lei nº 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e propõe, dentre outros, à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços (BRASIL, 2010). A PNRS estabelece a coleta seletiva e o sistema de logística reversa (Figura 2) como ferramentas para aplicação da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. A logística reversa é definida como:

...um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada (Art. 3º, inciso XII).

Figura 2 - Representação do sistema de logística reversa.



Fonte: Do autor (2023).

No ano de 2022 foram publicados dois novos decretos relacionados a gestão de resíduos sólidos no Brasil. O Decreto nº 10.936/2022 tem por objetivo modernizar dispositivos relacionados ao manejo de resíduos sólidos e estabelecer diretrizes para que a implementação da PNRS possa ocorrer de forma mais efetiva (BRASIL, 2022a). Já o Decreto nº 11.043/2022

instituiu o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares), que estabelece as metas, diretrizes, programas e ações voltadas para execução dos objetivos da Lei 12.305/2010 para um horizonte de 20 anos (BRASIL, 2022b).

Dentre os resíduos sólidos de maior preocupação, em termos do volume gerado e toxicidade, destacam-se os da indústria eletroeletrônica. No ano de 2019, a quantidade produzida mundialmente atingiu um recorde: cerca de 53,6 Mt (FORTI et al., 2020). Estimativas do The Global E-waste monitor 2020 sugerem que no ano de 2030 a quantidade de resíduos eletrônicos poderá atingir a marca de 74 Mt em todo o mundo (FORTI et al. 2020). Este crescimento se deve a consolidação da automação industrial e ao desenvolvimento constante de tecnologias mais avançadas de computação e processamento, que acarretam, em geral, na diminuição do ciclo de vida dos produtos<sup>1</sup>.

Por resíduo eletrônico subentende-se todos os tipos de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) e suas partes que foram descartadas sem intenção de reutilização (STEP INITIATIVE, 2014). Devido a diversidade de produtos, os resíduos eletrônicos são divididos em seis categorias (BALDÉ et al., 2014): (i) equipamentos de troca de temperatura, como geladeiras, freezers e ar condicionado; (ii) telas e monitores que incluem televisores, notebooks e tablets; (iii) lâmpadas; (iv) equipamentos de grande porte, como lavadoras de roupas, fornos elétricos, copiadoras e painéis fotovoltaicos; (v) pequenos equipamentos como aspiradores, torradeiras, micro-ondas, balanças, calculadoras, rádio, barbeadores elétricos, câmeras, brinquedos, pilhas e baterias; (vi) pequenos equipamentos de TI e telecomunicações como telefones celulares, GPS, roteadores e impressoras.

Atualmente, Austrália, China, União Europeia, Japão, América do Norte e Coreia do Sul figuram como os maiores produtores mundiais de resíduos eletrônicos (WORLD ECONOMIC FORUM, 2019). Estes resíduos são constituídos por uma grande variedade de materiais como plásticos; vidros, cerâmicas; substâncias nocivas ao ambiente e à saúde humana como metais tóxicos, compostos halogenados e retardantes de chama; além de metais preciosos, incluindo ouro, prata, cobre, platina e paládio. Estima-se que aproximadamente 60 elementos da tabela periódica possam ser encontrados em eletrônicos complexos, sendo a maioria deles tecnicamente recuperáveis (ROBINSON, 2009; SHI et al., 2020).

---

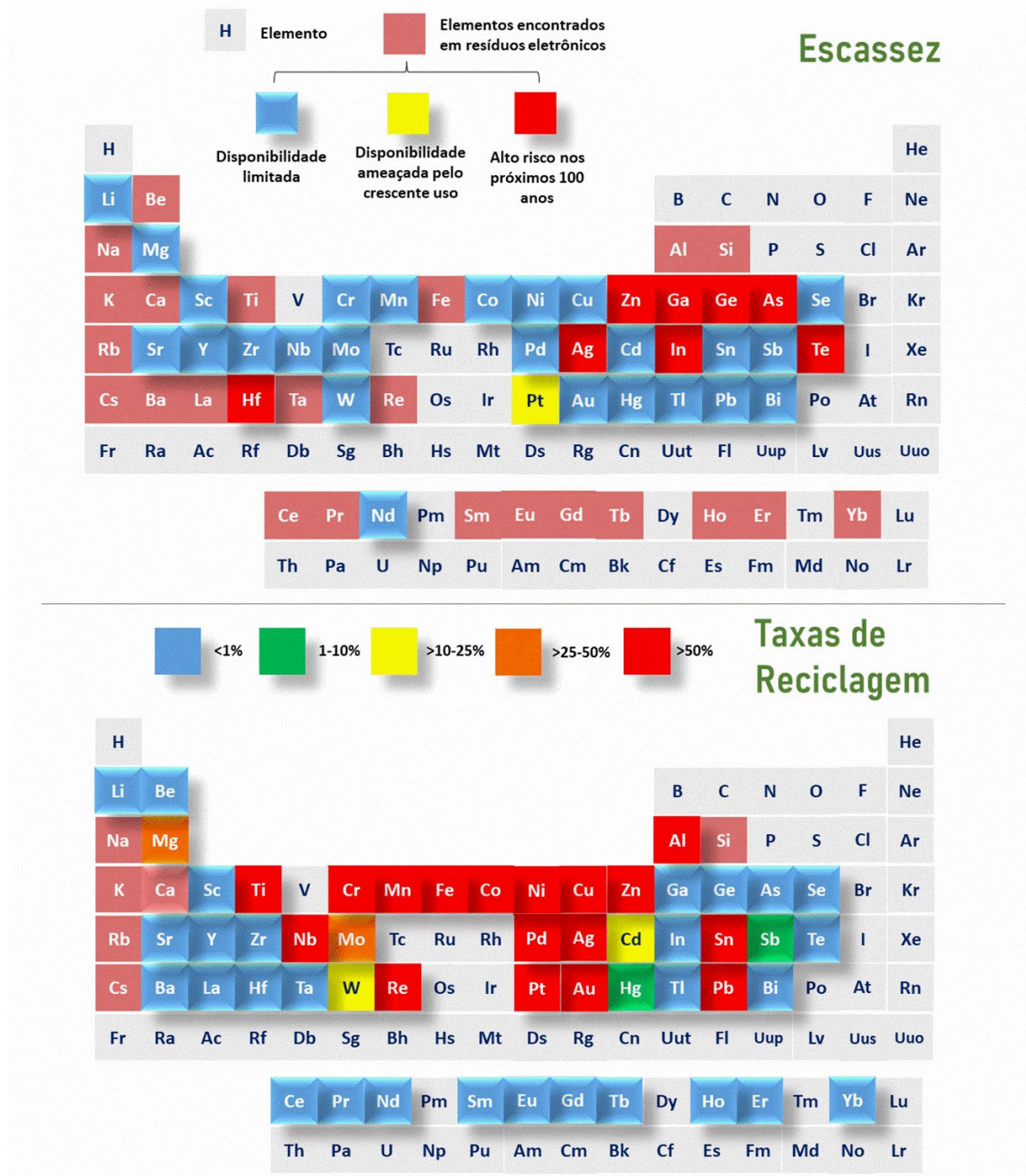
<sup>1</sup> Refere-se a todas as etapas envolvidas na concepção de um produto, desde a extração e uso de matérias-primas, energia consumida, transformação industrial, distribuição/transporte, uso, reuso, manutenção, reciclagem, até sua disposição final.

Devido ao grande volume de resíduos eletrônicos gerados anualmente seu descarte em aterros ou sua incineração fornecem uma solução temporária para o problema, não viável a longo prazo, além de reduzir a possibilidade de recuperação de recursos, que de acordo com estimativas podem chegar a \$ 62,5 bilhões anualmente (WORLD ECONOMIC FORUM, 2019). Além dos benefícios ambientais e econômicos, a reutilização e/ou reciclagem de resíduos eletrônicos constitui uma alternativa para a possível escassez de recursos minerais em um futuro próximo dado que, cientistas alertam que a alta demanda de commodities necessárias para implementação de novas tecnologias podem acarretar em um déficit de matérias-primas, em especial de metais. Este déficit diz respeito a disponibilidade de reservas minerais e a questões mais complexas que englobam as esferas econômicas, sociais e políticas (DODSON et al., 2012; GRAEDEL et al. 2015; JOWITT; MUDD; THOMPSON, 2020).

A Figura 3 relaciona os elementos da tabela periódica que podem ser encontrados em resíduos eletrônicos com sua disponibilidade (World Economic Forum, 2019). Além disso, expõe dados relacionados a taxa de reciclagem destes elementos. As informações sugerem que o risco de escassez nos suprimentos tradicionais de diversos elementos não se restringe apenas aos elementos raros, mas também aqueles de uso comum que desempenham um papel crucial na sociedade.

Dodson et al. (2012) utilizou a expressão “double green” para descrever a recuperação e reutilização de metais a partir de resíduos, uma vez que essa prática não apenas reduz os resíduos perigosos no meio ambiente, mas também representa uma alternativa aos recursos virgens. A principal vantagem na reciclagem de metais é a ausência de restrições no uso do material após o reprocessamento visto que, a maioria dos processos de recuperação ocorrem em temperaturas elevadas, eliminando qualquer possibilidade de contaminação.

Figura 3 - Disponibilidade de elementos e dados de reciclagem.



Fonte: Do autor (2023).

## 2.2 Pilhas comuns: composição e reciclagem

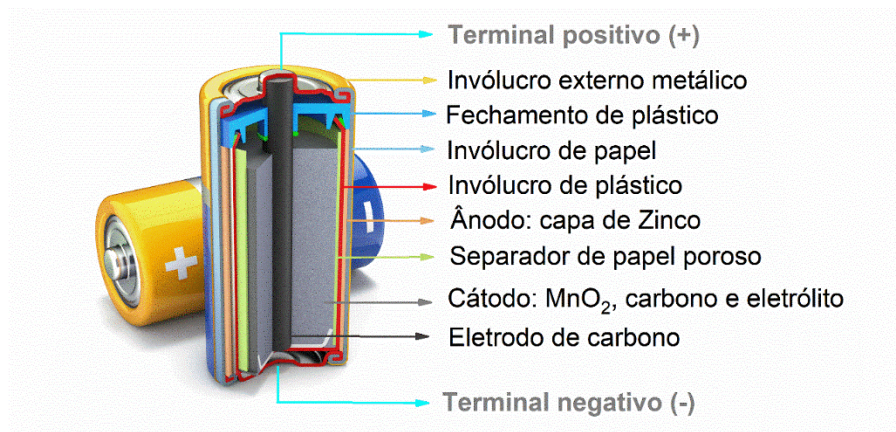
A ascensão do setor eletroeletrônico, principalmente de aparelhos portáteis, alavancou expressivamente o consumo de pilhas e baterias. Pilhas são dispositivos que fornecem energia elétrica através da conversão de energia química, via reações redox no ânodo (polo negativo) e cátodo (polo positivo). As pilhas representam a unidade mais simples, enquanto que as baterias são compostas por várias dessas unidades conectadas em série para produzir voltagens mais

elevadas que aquelas produzidas por uma única célula (SKOOG et al. 2013; WINTER; BRODD, 2005).

As pilhas primárias de zinco-carbono e alcalina são as mais utilizadas devido ao seu baixo custo e desempenho regular para uma ampla variedade de equipamentos de consumo leve a moderado, como lanternas, rádios portáteis, brinquedos, dentre outros (DAVID; THOMAS, 2001). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), no Brasil, são produzidas, anualmente, cerca de 800 milhões de pilhas comuns em variadas formas e tamanhos, das quais 80% são do tipo zinco-carbono e 20% alcalinas.

As pilhas comuns são formadas por um ânodo e um cátodo envoltos por um separador de papel poroso para evitar o contato elétrico entre as partes (Figura 4). Nas pilhas de zinco-carbono o ânodo é composto por zinco e o cátodo por uma mistura de dióxido de manganês eletrolítico-DME ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) e carbono (negro de acetileno), imersos em uma pasta úmida contendo cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) que atuam como eletrólito. As principais funções do carbono são melhorar a condutividade e reter a umidade (DAVID; THOMAS, 2001). A pasta úmida, rica em Mn, é denominada de pasta eletrolítica e/ou massa negra (black mass).

Figura 4 - Corte típico de uma pilha cilíndrica de zinco-carbono.

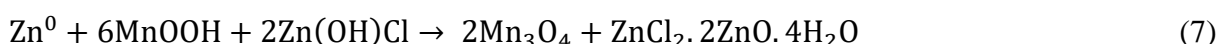
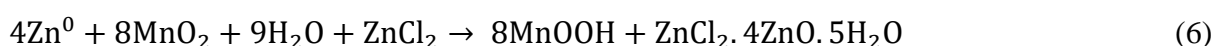
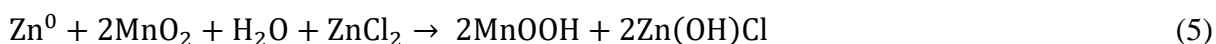
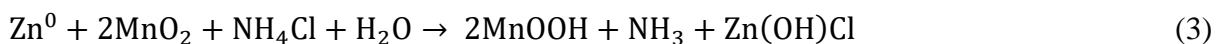
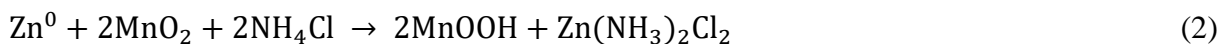
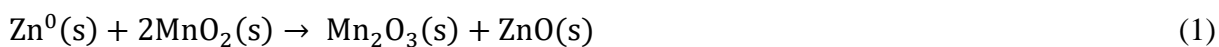


Fonte: Adaptada de realiza educação<sup>1</sup>.

Durante o funcionamento das pilhas comuns, o zinco é oxidado e o manganês reduzido. A equação (1) corresponde a reação simplificada do processo que resulta na descarga total dos dispositivos de zinco-carbono (SAYILGAN et al. 2009). Entretanto, como destacado por David

<sup>1</sup> Disponível em: <https://realizeeducacao.com.br/wiki/pilhas-e-eletrolise/>

e Thomas (2001), os processos químicos que ocorrem no interior das pilhas são bem complexos. Uma descrição mais completa destas reações são mostradas nas equações (2-7).



As pilhas são classificadas como resíduos perigosos por apresentarem características de corrosividade, toxicidade e passíveis de reatividade (ABNT, 2004b). O risco é especialmente maior, caso estas tenham sido fabricadas por empresas não idôneas, que infligem a legislação quanto aos limites máximos<sup>1</sup> de metais tóxicos permitidos (BRASIL, 2010; CHAREF et al. 2017). Estes fatores aliados ao enorme volume de resíduos gerados, exigem das empresas fabricantes e órgãos responsáveis o gerenciamento adequado destes produtos.

Nesse contexto, a reciclagem de pilhas representa uma alternativa interessante, pois pode possibilitar a redução da demanda global por nova produção de recursos. Este feito acarreta na economia de energia significativa em comparação aos materiais virgens, além de contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa provenientes das etapas de produção (KUMAR; HOLUSZKO; ESPINOSA, 2017).

O CONAMA atribui aos fabricantes e importadores, a responsabilidade da gestão dos produtos descartados, sendo estes encarregados pela reciclagem, ou, quando não for possível, pelo descarte definitivo dos mesmos em aterros sanitários licenciados (CONAMA, 2008). A logística reversa de pilhas e baterias, instituída pela PNRS, já foi implementada no território nacional. Cabe ao Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA a função de orientar os fabricantes nacionais e importadores sobre os procedimentos relacionados ao controle do recebimento e da destinação final de pilhas e baterias ou de produtos que as incorporem (IBAMA, 2012). Assim, em concordância com as leis federais, é possível encontrar na página eletrônica dos maiores fabricantes e importadores do país orientações a respeito do descarte consciente destes resíduos.

---

<sup>1</sup> No Brasil, os teores de mercúrio, cádmio e chumbo permitidos em pilhas são de  $\leq 0,0005\%$ ,  $\leq 0,002\%$  e  $\leq 0,1\%$  de chumbo, em peso, respectivamente (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, 2008).





empregar temperaturas superiores a 1000°C, além da formação de vapores e gases nocivos são vistos como grandes obstáculos do processo (DUTTA et al. 2018; ROMO et al. 2018). Sayilgan e colaboradores (2009) destacam ainda o desperdício de materiais recicláveis na pirometalurgia, uma vez que todos os constituintes dos resíduos são incinerados sem prévia separação, o que impede a recuperação desses materiais. Em contrapartida, os processos hidrometalúrgicos são caracterizados por diferentes etapas de pré-tratamento seguidas de lixiviação para separação dos constituintes, o que permite a recuperação de uma maior quantidade de materiais e a redução do desperdício de recursos (RIBEIRO et al. 2018).

Na hidrometalurgia, os materiais são processados empregando-se bases e/ou ácidos fortes para dissolver e precipitar seletivamente os metais de interesse (SAYILGAN et al. 2010). A lixiviação ácida é a mais utilizada e o ácido sulfúrico o reagente mais empregado, sendo frequentemente combinado com um agente redutor orgânico ou inorgânico para converter óxidos insolúveis de Mn (III) e Mn (IV) em sais solúveis de Mn (II). Na maioria dos casos, o produto recuperado é uma mistura de compostos de Zn e Mn em solução ou em fases sólidas. As rotas hidrometalúrgicas são geralmente mais econômicas que as pirometalúrgicas devido ao menor consumo de energia. Contudo, Sadeghi et al. (2017) destaca que estes procedimentos são longos e variados, com alto consumo de reagentes químicos. Além disso, o efluente gerado é uma fonte de poluição secundária.

Rotineiramente, a reciclagem de pilhas é realizada pela trituração de todos os componentes, sem prévia separação. O zinco é recuperado em sua forma metálica, por meio de processos térmicos e pode ser reutilizado como matéria-prima na confecção de novas pilhas e baterias (GREEN ELETRON, 2023). Os procedimentos empregados para a separação de Zn e Mn dificilmente levam à recuperação da fase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (DME), adequada para a produção de pilhas comuns (CHAREF et al., 2017). Este fato impossibilita a utilização direta do Mn na produção de novas pilhas. Para isso, a porção metálica remanescente da separação do Zn, deve ser submetida a processos químicos e eletroquímicos para a obtenção da fase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (SINGH; CHAKRABORTY; TRIPATHY, 2020), o que encareceria o processo de reciclagem. Sendo assim, a porção remanescente, rica em Mn, é frequentemente negligenciada e a sua destinação/utilização não é bem descrita pelas empresas de reciclagem.

Para além das técnicas de separação, com a finalidade de se obter manganês e zinco com alta pureza, o aproveitamento da pasta eletrolítica como matéria-prima para o design de novos materiais tem sido relatado. As aplicações são diversas e incluem o seu uso na preparação de adsorventes, catalisadores, ligas, materiais magnéticos, supercapacitores, pigmentos, dentre outros (ALI et al., 2017; DIXINI et al. 2019; RIBEIRO et al., 2018; SHIM et al., 2019; LIU,

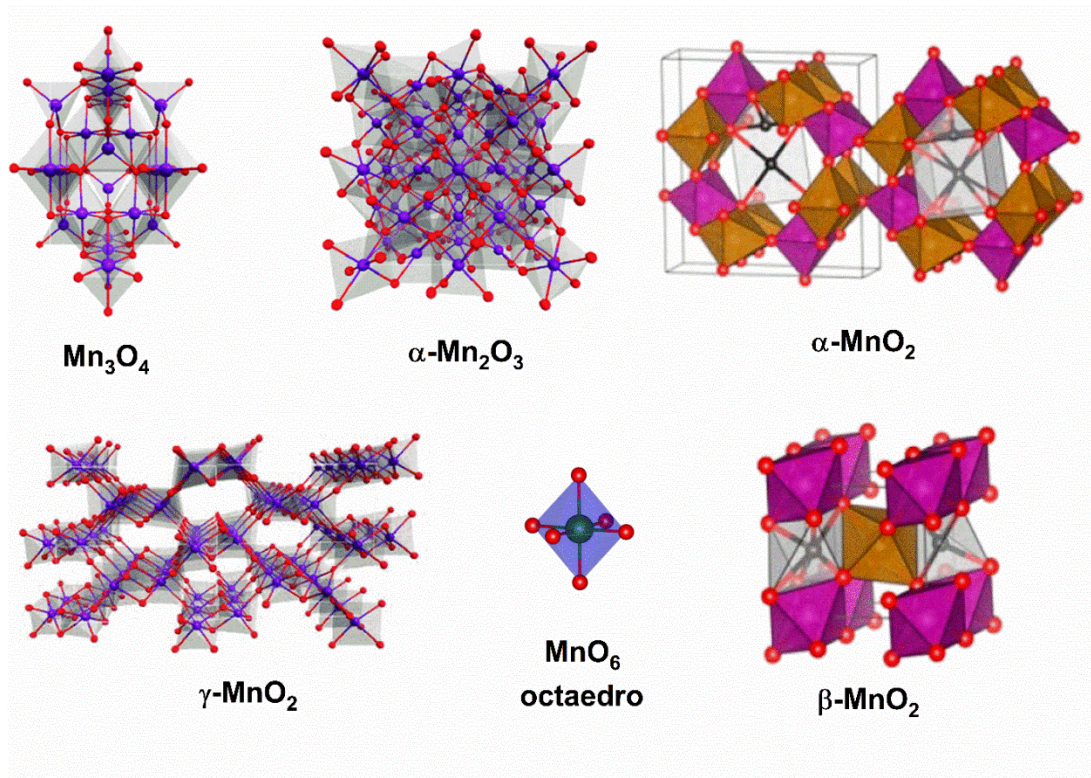
2018). Diferentes tratamentos, como separação prévia, lixiviação neutra, calcinação, ativação, entre outros, podem ser realizados no resíduo sólido para melhorar a sua atividade na aplicação desejada.

A ativação ácida é um tratamento químico tradicionalmente usado em argilas, normalmente empregando ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, para obter materiais com propriedades de superfície aprimoradas. O tratamento ácido é frequentemente associado com o aumento da área superficial específica, porosidade e acidez superficial (KOMADEL, 2016). Assim como ocorre com as argilas, o tratamento ácido pode remover impurezas presentes na superfície do sólido (NAGENDRAPPA; CHOWREDDY, 2021). Park et al. (2021) estudaram o efeito de diferentes ácidos na atividade da pasta eletrolítica em reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV). O ácido sulfúrico apresentou melhores resultados em comparação aos ácidos HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os autores atribuíram a melhor atividade catalítica à maior área superficial específica BET e à presença de espécies mais ativas na reação estudada.

### 2.3 Óxidos de manganês

Os óxidos de manganês são encontrados na natureza sob uma variedade de formas estruturais, com um número substancial de polimorfos e minerais relacionados. Pirolusita ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) e ramsdelita ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>) são óxidos relativamente puros, enquanto que outros polimorfos contêm quantidades significativas de outros íons como partes integrais da estrutura (GE; QU, 2003). O polimorfismo ocorre em decorrência da divergência na conectividade da unidade estrutural básica ([MnO<sub>6</sub>] octaedro) dos óxidos de manganês (Figura 6). O dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), por exemplo, pode existir como diferentes polimorfos ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\lambda$ -), organizados em diferentes estruturas cristalinas (MIN et al, 2021).

Figura 6 - Representação estrutural de diferentes óxidos de manganês.



Fonte: Adaptado de Kitchaev, Dacek e Sun (2017) e Melder et al. (2020).

Estudos tem demonstrado a excelente atividade dos óxidos de manganês em diversos tipos de reações, especialmente em reações de oxidação. Por esse motivo vem sendo aplicados como catalisadores heterogêneos em diferentes processos, como na decomposição de ozônio e peróxido de hidrogênio, oxidações seletivas de compostos orgânicos voláteis (VOCs), remoção de compostos problema da indústria petroquímica, oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos, eletrólise da água, dentre outros (ALHEETY et al., 2019; GHOSH et al., 2020).

As propriedades catalíticas dos óxidos de manganês podem ser atribuídas principalmente à existência de óxidos com estados de oxidação variáveis e à capacidade de armazenamento de oxigênio na rede cristalina devido a presença de vacâncias de oxigênio (HUANG; ZHANG, 2019). O óxido reduzido pode ser facilmente oxidado pelo  $\text{O}_2$ , atuando como mediador de transferência de elétrons durante as reações de oxidação.

## 2.4 Poluentes orgânicos

As atividades antropogênicas produzem uma elevada quantidade de resíduos, constituídos em sua maioria por espécies recalcitrantes e de fácil acumulação, que apresentam elevado potencial de contaminação. A maior preocupação é com a qualidade da água, bem indispensável para a manutenção de todas as formas de vida na Terra.

Dentre os resíduos gerados com forte apelo ambiental destacam-se aqueles constituídos por uma alta carga de compostos orgânicos, provenientes dos mais diversos seguimentos industriais como os corantes têxteis e alimentícios, compostos fenólicos, além dos chamados novos contaminantes, ou contaminantes emergentes, que incluem os fármacos e seus metabólitos, produtos de higiene pessoal, nanomateriais, pesticidas, plastificantes, surfactantes, retardantes de chama e subprodutos de desinfecção (GOMES et al, 2020).

Estudos recentes têm relatado a presença de contaminantes orgânicos em diferentes ambientes aquáticos como: águas superficiais, águas subterrâneas, águas empregadas na irrigação e até mesmo na água potável. A contaminação pode ocorrer de diferentes formas. Entretanto, as estações de tratamento de águas residuárias são as principais portas de entrada dessas espécies para o meio ambiente (GOMES et al. 2020; MANAHAN, 2013).

Muitos desses poluentes são recalcitrantes para os processos convencionais de tratamento de águas residuárias, podendo limitar a sua reutilização, além de representar uma ameaça à saúde pública e ao meio ambiente (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019; GOMES et al. 2020). No caso dos contaminantes emergentes o problema é ainda mais grave visto que, seus efeitos à saúde humana e ao ambiente ainda são uma incógnita, sobretudo ao considerar exposições prolongadas a níveis muito baixos dessas espécies. Assim, o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento de águas residuárias tem sido extensivamente investigado (CHEN et al. 2023).

Dentre as alternativas para tratamentos de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) merecem destaque devido à sua simplicidade e alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Os POAs têm sido intensamente empregados como uma opção ao tratamento de efluentes que não se adequam aos tratamentos convencionais (cloração, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, degradação biológica, filtração e incineração) ou em processos combinados (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

## **2.5 Processos oxidativos avançados (POAs)**

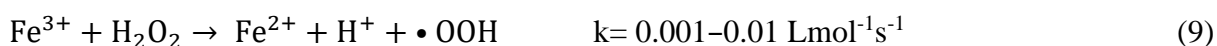
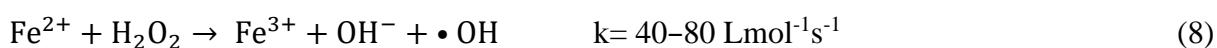
Os POAs são tecnologias baseadas no poder oxidativo de espécies altamente reativas como o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ), a fim de se obter a decomposição completa ou parcial de compostos orgânicos refratários e/ou tóxicos em matrizes aquosas (DHAKSHINAMOORTHY et al. 2012). Uma vez geradas, as espécies reativas podem atuar na oxidação dos contaminantes por diferentes mecanismos, como adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e/ou combinação radicalar (NOGUEIRA et al. 2007).

Na literatura, são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis, agroquímicas e farmacêuticas utilizando os POAs (DÍEZ; SANROMÁN; PAZOS, 2019; ZHANG et al. 2019). Os POAs podem ser vantajosos em relação a outros métodos de tratamento, principalmente quando ocorre a mineralização completa do composto em questão. Nesses casos, esses processos podem contribuir para a redução na produção e eliminação de resíduos secundários (PHOON et al., 2020).

As espécies reativas podem ser produzidas por diferentes sistemas, dentre eles fotocatalise, processo Fenton e ozonólise. Comparado aos outros POAs, o processo Fenton se destaca por ser um dos mais econômicos e de simples operação, além de ser capaz de degradar diversos compostos problema sob condições experimentais brandas (ZHU et al. 2019; ZHANG et al. 2019).

### 2.5.1 Processos Fenton e tipo Fenton

O sistema Fenton clássico envolve a adição de soluções aquosas de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para produzir um oxidante não seletivo, altamente reativo, capaz de degradar diversos compostos orgânicos. O início da química Fenton é marcado pela publicação de um artigo científico do químico britânico Henry John Horstman Fenton que tratava da degradação do ácido tartárico em solução na presença de vestígios de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894). Entretanto, o mecanismo de degradação só começou a ser elucidado décadas mais tarde, quando Haber e Weiss investigaram a decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por sais de ferro e propuseram a formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) como o intermediário reativo da reação (HABER; WEISS, 1934). O mecanismo de oxidação para o sistema Fenton é complexo e envolve diferentes reações. A reação central, geralmente aceita é mostrada na equação 8. O ferro pode estar inicialmente na forma bivalente ou trivalente, uma vez que o  $\text{Fe}^{3+}$  pode reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  regenerando o  $\text{Fe}^{2+}$ , como mostrado na equação 9.

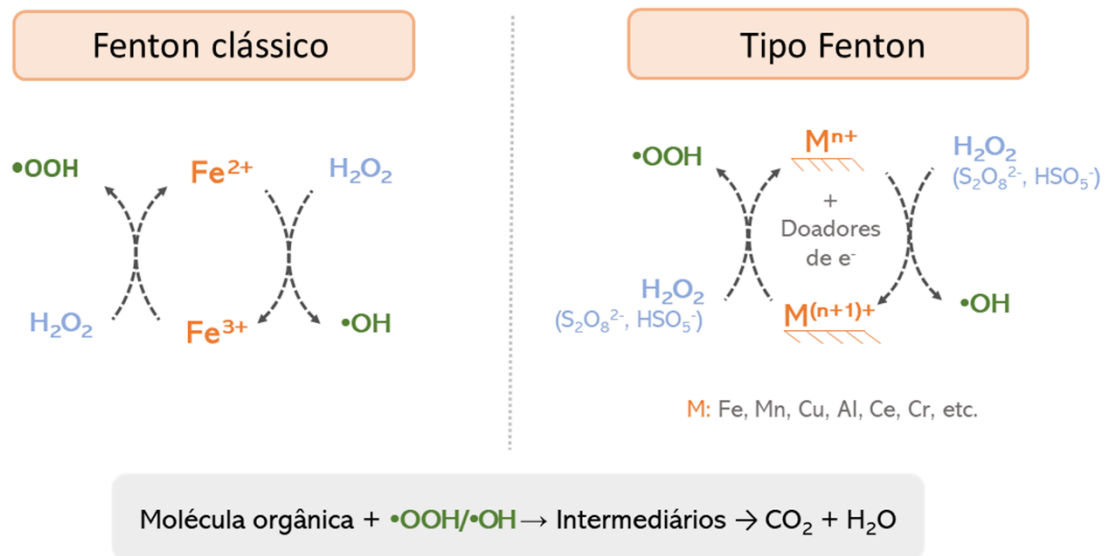


O processo Fenton convencional apresenta algumas desvantagens, tais como: (i) a necessidade de se trabalhar em ambientes muito ácidos ( $\text{pH} \leq 3$ ) para evitar a precipitação do ferro na forma de hidróxidos, o que requer grande consumo de reagentes tanto para acidificar o meio antes do tratamento quanto para neutralizar o efluente antes de sua disposição; (ii)

acúmulo de  $\text{Fe}^{3+}$  (lodo químico) devido à baixa velocidade de reação do  $\text{Fe}^{3+}$  com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para regenerar o  $\text{Fe}^{2+}$  (equação 9); (iii) reciclabilidade limitada devido à dificuldade de recuperação do ferro solúvel do meio reacional (BRILLAS, SIRÉS; OTURAN, 2009; HERMANEK et al., 2007). Nesta perspectiva, diversas modificações relacionadas ao sistema clássico são relatadas na literatura.

Os processos tipo Fenton (derivado do inglês Fenton-like e/ou Fenton-type) são estratégias inovadoras fundamentadas no processo Fenton clássico que visam maximizar a eficiência de oxidação de contaminantes orgânicos em águas residuárias (Figura 7). Neles estão incluídos os sistemas heterogêneos que fazem uso de um catalisador sólido, como óxidos minerais ou sintéticos ou fase ativa imobilizada em um substrato, para promover a geração de radicais. Desta maneira, evita-se a precipitação dos reagentes e descarta-se a necessidade de se operar em condições muito ácidas. Além disso, facilita a separação e recuperação do material sólido ao final do processo possibilitando a sua reutilização. Estes fatores, aliados a ausência de formação de lodo químico, fazem do processo Fenton heterogêneo mais promissor para aplicação em larga escala do que o sistema clássico homogêneo (HERMANEK et al. 2007; KWAN; VOELKER, 2002).

Figura 7 - Esquema representativo das principais diferenças entre o ciclo catalítico do sistema Fenton clássico e tipo Fenton.



Fonte: Do autor (2023).

Um dos principais desafios do sistema heterogêneo está a cargo do desenvolvimento de um catalisador estável a longo prazo, com alta atividade catalítica, ativo em uma ampla faixa de pH e que seja facilmente recuperável (Zhang et al., 2019). Nesse sentido, para que a

decomposição do oxidante ocorra de maneira eficiente, é ideal que o catalisador apresente diferentes estados de oxidação para que a forma cataliticamente ativa possa ser facilmente regenerada através de um ciclo redox simples (BOKARE; CHOI, 2014). Diferentes metais, como cobre, manganês, alumínio, cério e cobalto, vêm sendo estudados para este fim (BOKARE; CHOI, 2014).

Dentre eles, o manganês tem se destacado como um exímio catalisador não-ferroso para sistemas tipo Fenton. Comparado a outros metais, o manganês pode existir em mais estados de oxidação, variando de 0 a +7. Os óxidos de manganês têm sido extensivamente estudados como catalisadores para sistemas tipo Fenton devido sua excelente atividade na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio. Por esse motivo, esta reação é frequentemente empregada como reação padrão para determinar a atividade catalítica de complexos e óxidos de manganês. Diversos trabalhos da literatura mostram que dependendo das condições experimentais, diferentes espécies reativas de oxigênio, incluindo HO• e superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), podem ser geradas na reação. Outros benefícios relacionados ao uso de óxidos de manganês em sistemas tipo Fenton, incluem: (i) bom desempenho em condições próximas a neutralidade (pH= 7), (ii) possibilidade de formação seletiva de espécies reativas de oxigênio por escolha cuidadosa do óxido, (iii) abundância e diversidade de óxidos e (iv) estabilidade e reciclabilidade em ciclos de oxidação consecutivos.

### 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados e discutidos nos artigos científicos expostos na segunda parte deste trabalho evidenciam o alto potencial da reciclagem da pasta eletrolítica de pilhas desgastadas para aplicações catalíticas. De acordo com os resultados das caracterizações realizadas, foram verificadas modificações na pasta eletrolítica pré-tratada após os tratamentos propostos. O material BM<sub>N<sub>2</sub></sub>, preparado por meio de tratamento térmico em atmosfera inerte apresentou constituição homogênea e maior perfil cristalino em comparação ao sólido precursor (BM). Em contrapartida, o material BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, preparado por meio do tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentou menor perfil cristalino e alterações na sua constituição elementar. Além de um aumento na área superficial BET, atribuído a remoção de impurezas minerais na superfície do material.

Com relação à atividade, o material BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> apresentou maior potencial catalítico na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio, demonstrando alta eficiência em diversos ciclos catalíticos. Os excelentes resultados são atribuídos às modificações promovidas no sólido precursor (BM) após o tratamento químico com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Adicionalmente, o reagente utilizado

para ativação apresenta baixo custo e é menos agressivo em comparação a outros ácidos frequentemente empregados para esse propósito. Dessa forma, a ativação ácida do resíduo sólido remanescente nas indústrias de reciclagem, após a etapa de recuperação do zinco, pode ser uma opção interessante para a obtenção de catalisadores ou materiais funcionais, permitindo uma destinação mais nobre para esse resíduo rico em Mn.

Os testes de oxidação do azul de metileno não demonstraram diferenças significativas entre as atividades dos catalisadores. Inferindo que o próprio resíduo submetido apenas a uma etapa de pré-tratamento (BM) pode ser empregado em processos de degradação, em especial àqueles de interesses de descontaminação ambiental. Sobretudo, quando empregado em conjunto com uma espécie redutora como hidroquinona e ácido fórmico, capazes de elevar o índice de degradação. Entretanto, são necessários testes adicionais de toxicidade, principalmente dos sobrenadantes na presença de aditivos orgânicos, uma vez que os testes iniciais de toxicidade mostraram que os produtos de degradação da reação na presença da pasta eletrolítica sem tratamento (BM) foram nocivos ao *Panagrellus redivivus*.

O estudo empregando cocatalisadores de reação é uma alternativa interessante para potencializar a atividade em processos tipo Fenton, e competem com outras tecnologias de aperfeiçoamento do sistema, como sono-Fenton, eletro-Fenton e foto-Fenton. No entanto, a determinação da proporção  $[H_2O_2]/[Orgânico]$  é um ponto crítico para esse sistema.

Os resultados apresentados neste trabalho representam uma pequena fração do potencial de reaproveitamento de resíduos de pilhas, especialmente relacionados a síntese de novos materiais funcionais. A título de exemplo, o material obtido a partir do tratamento térmico da pasta eletrolítica, é constituído basicamente por  $ZnMn_2O_4$ . A avaliação da atividade ótica de  $BM_{N_2}$ , analisada por espectroscopia de refletância difusa (DRS) (não mostrada neste trabalho), revelou que este material apresenta valor de band gap interessante para aplicações fotocatalíticas. Dessa forma, a pasta eletrolítica de pilhas representa uma matéria-prima interessante para a síntese de  $ZnMn_2O_4$ . Além disso, a espécie  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  presente na pasta eletrolítica é um hidroxissal lamelar, que é objeto de muitos estudos devido às suas propriedades únicas e aplicabilidade na catálise, além de ser um precursor importante na síntese de óxidos.

Por fim, ressalta-se que o reaproveitamento de resíduos pode promover um modelo de economia circular, com a reintrodução de subprodutos provenientes de atividades produtivas ou materiais pós-consumo no ciclo produtivo como recursos. Ao adotar este modelo, espera-se reduzir significativamente a quantidade de resíduos gerados, prolongar a vida útil dos materiais, minimizar o impacto ambiental e gerar valor econômico.



## REFERÊNCIAS

- ALHEETY, M. A. et al. A novel synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoflowers as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of thiophenes. **Nano-Structures & Nano-Objects**, Amsterdam, v. 20, p. 100392, Oct 2019.
- ALI, G. A. et al. High performance MnO<sub>2</sub> nanoflower supercapacitor electrode by electrochemical recycling of spent batteries. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 11, p. 8440-8448, Aug 2017.
- ANDAK, B. et al. Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 7, n. 5, p. 103372, Oct 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2020**. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama-2020/>. Acesso em: 13 dez. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2022**. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama/>. Acesso em: 13 dez. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA - ABINEE. São Paulo. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/>. Acesso em: 23 set. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004a. Disponível em: <https://analiticaqmcresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004b. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/ABNT-NBR-10005-Lixiviacao-de-Residuos.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2022.
- BALDÉ, K. et al., 2014. **The Global E-Waste Monitor**. Bonn, 2014.
- BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 126, p. 119-140, Jun 2019.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 275, p. 121-135, Jun 2014.
- BRASIL. **Decreto Nº 10.936, de 12 de janeiro de 2022**. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, DF: Presidência da República, [2022a]. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-10.936-de-12-de-janeiro-de-2022-373573578>. Acesso em: 02 de jan. 2023.

BRASIL. **Decreto nº 11.043/2022, de 13 de abril de 2022.** Aprova o Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, DF: Presidência da República, [2022b]. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-11.043-de-13-de-abril-de-2022-393566799>. Acesso em: 02 de jan. 2023.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, [2010]. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%2012.305%2C%20DE%202%20DE%20AGOSTO%20DE%202010.&text=Institui%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional%20de,1998%3B%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%A2ncias](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%2012.305%2C%20DE%202%20DE%20AGOSTO%20DE%202010.&text=Institui%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional%20de,1998%3B%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%A2ncias). Acesso em: 23 dez. 2022.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, Oct 2009.

CHAREF, S. A. et al. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. **Waste Management**, Concord, v. 68, p. 518-526, Oct 2017.

CHEN, L. et al. Effects of green synthesis, magnetization, and regeneration on ciprofloxacin removal by bimetallic nZVI/Cu composites and insights of degradation mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 382, p. 121008, Jan 2020.

CHEN, X. et al. Enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Utilization Efficiency in Fenton-like System for Degradation of Emerging Contaminants: Oxygen Vacancy-Mediated Activation of O<sub>2</sub>. **Water Research**, p. 119562, Feb 2023.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 401/2008. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Disponível em [http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=570](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=570). Acesso em: 22 dez. 2022.

DAVID, L.; THOMAS, B. R. **Handbook of batteries**. 3d ed. New York: McGraw-hill companies Inc, 2001.

DEMAJOROVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos. **Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 88-93, Mai 1995.

DHAKSHINAMOORTHY, A. et al. Metal nanoparticles as heterogeneous Fenton catalysts. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 5, n. 1, p. 46-64, Jan 2012.

DÍEZ, A. M.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. New approaches on the agrochemicals degradation by UV oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, p. 120026, Nov 2019.

DIXINI, P. V. M. et al. Sol–gel synthesis of manganese oxide supercapacitor from manganese recycled from spent Zn–MnO<sub>2</sub> batteries using organic acid as a leaching agent. **Ionics**, Heidelberg, v. 25, n. 9, p. 4381-4392, Apr 2019.

DODSON, J. R. et al. Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Lausanne, v. 51, p. 69-78, Jan 2012.

DUTTA, T. et al. Recovery of nanomaterials from battery and electronic wastes: A new paradigm of environmental waste management. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 82, p. 3694-3704, Feb 2018.

EBIN, B., et al. Recovery of industrial valuable metals from household battery waste. **Waste Management & Research**, London, v. 37, n. 2, p. 168-175, Jan 2019.

FENTON, H. J. H. LXXIII. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, Aberdeen, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERELLA, F.; DE MICHELIS, I.; VEGLIO, F. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 183, n. 2, p. 805-811, Sep 2008.

FORTI, V. et al. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**. Bonn, Geneva and Rotterdam, 2020. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Vanessa-Forti/publication/342783104\\_The\\_Global\\_E-waste\\_Monitor\\_2020\\_Quantities\\_flows\\_and\\_the\\_circular\\_economy\\_potential/links/5f05e6c0458515505094a3ac/The-Global-E-waste-Monitor-2020-Quantities-flows-and-the-circular-economy-potential.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Vanessa-Forti/publication/342783104_The_Global_E-waste_Monitor_2020_Quantities_flows_and_the_circular_economy_potential/links/5f05e6c0458515505094a3ac/The-Global-E-waste-Monitor-2020-Quantities-flows-and-the-circular-economy-potential.pdf). Acesso em: 15 dez. 2022.

GE, J., QU, J. Degradation of azo dye acid red B on manganese dioxide in the absence and presence of ultrasonic irradiation. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 100, n. 1-3, p. 197-207, Jun 2003.

GHOSH, S. K. Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications. **ACS omega**, Washington, v. 5, n. 40, p. 25493-25504, Oct 2020.

GOMES, I. B. et al. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. **NPJ Clean Water**, Berlin, v. 3, n. 1, p. 1-11, Sep 2020.

GRAEDEL, T. E. et al. Criticality of metals and metalloids. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 112, n. 14, p. 4257-4262, Apr 2015.

GREEN ELETRON. **Green recicla pilhas**. São Paulo, 2023. Disponível em: [https://greeneletron.org.br/download/cartilha\\_informativa\\_-\\_versao\\_digital.pdf](https://greeneletron.org.br/download/cartilha_informativa_-_versao_digital.pdf). Acesso em: 11 jan. 2023.

HABER, F., WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 147, n. 861 p. 332-351, Nov 1934.

HERMANEK, M. et al. Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 35, p. 10929-10936, Aug 2007.

HOU, X. et al. Fenton oxidation of organic contaminants with aquifer sediment activated by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 348, p. 255-262, Sep 2018.

HUANG, J.; ZHANG, H. Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review. **Environment international**, Oxford, v. 133, p. 105141, Dec 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Instrução Normativa 8, de 03 de setembro de 2012**. Institui, para fabricantes nacionais e importadores, os procedimentos relativos ao controle do recebimento e da destinação final de pilhas e baterias ou produto que as incorporem. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/IBAMA/IN0008-030912.PDF>.

JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; THOMPSON, J. F. H. Future availability of non-renewable metal resources and the influence of environmental, social, and governance conflicts on metal production. **Communications Earth & Environment**, London, v. 1, n. 1, p. 1-8, Sep 2020.

KITCHAEV, D. A., DACEK, S. T., SUN, W. Thermodynamics of phase selection in MnO<sub>2</sub> framework structures through alkali intercalation and hydration. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 7, p. 2672-2681, Jan 2017.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84-99, Oct 2016.

KUMAR, A.; HOLUSZKO M.; ESPINOSA, D. C. R. E-waste: an overview on generation, collection, legislation and recycling practices. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 122, p. 32-42, Jul 2017.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 7, p. 1467-1476, Feb 2002.

LIU, P. Recycling waste batteries: Recovery of valuable resources or reutilization as functional materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 6, n. 9, p. 11176-11185, Aug 2018.

MANAHAN, S. **Química Ambiental**. Tradução: Félix Nonnenmacher. Revisão técnica: Wilson de Figueiredo Jardim. 9. ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2013.

MELDER, J. et al. Water-oxidation electrocatalysis by manganese oxides: syntheses, electrode preparations, electrolytes and two fundamental questions. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Munich, v. 234, n. 5, p. 925-978, Jan 2020.

MIN, X. et al. Synthesis of MnO<sub>2</sub> derived from spent lithium-ion batteries via advanced oxidation and its application in VOCs oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 406, p. 124743, Mar 2021.

NAGENDRAPPÄ, G.; CHOWREDDY, R. R. Organic reactions using clay and clay-supported catalysts: a survey of recent literature. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 25, n. 3, p. 231-278, Apr 2021.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicaçöes ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, Apr 2007.

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

PHAM, A. L. et al. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 23, p. 8930-8935, Oct 2009.

PHOON, B. L. et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 400, p. 122961, Dec 2020.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos avançados**, São Paulo, v. 31, p. 271-283, Jan 2017.

RIBEIRO, C. et al. A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. **Journal of materials science**, New York, v. 53, n. 11, p. 7976-7995, Feb 2018.

ROBINSON, B. H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the total environment**, Amsterdam, v. 408, n. 2, p. 183-191, Dec 2009.

ROMO, L. A. et al. From spent alkaline batteries to Zn x Mn 3- x O 4 by a hydrometallurgical route: synthesis and characterization. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, n. 58, p. 33496-33505, Sep 2018.

SADEGHI, S. M. et al. Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. **Waste Management**, Concord, v. 60, p. 696-705, Feb 2017.

SALMENPERÄ, H. et al. Critical factors for enhancing the circular economy in waste management. **Journal of cleaner production**, Oxford, v. 280, p. 124339, Jan 2021.

SAYILGAN, E. et al. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 97, n. 3-4, p. 158-166, Jul 2009.

SAYILGAN, E. et al. Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 173, n. 1-3, p. 137-143, Jan 2010.

SHI, A. et al. Long-term effect of E-waste dismantling activities on the heavy metals pollution in paddy soils of southeastern China. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 705, p. 135971, Feb 2020.

SHIM, J. et al. Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO<sub>2</sub> and activated carbon. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 364, p. 419-428, Feb 2019.

SHIN, D. J. et al. A study on Zn recovery from other metals in the spent mixed batteries through a sequence of hydrometallurgical processes. **Environmental technology**, Abingdon, v. 40, n. 26, p. 3512-3522, Jun 2019.

SILVEIRA, A. L. **De volta ao ciclo: tecnologias para a reciclagem de resíduos**. Curitiba: Ed. Intersaberes, 2021.

SINGH, V.; CHAKRABORTY, T.; TRIPATHY, S. K. A Review of low grade manganese ore upgradation processes. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, Philadelphia, v. 41, n. 6, p. 417-438, Jul 2020.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Tradução: Robson Mendes Matos. 9. Ed. São Paulo: Ed. Cengage Learning, 2015. Tradução: Félix Nonnenmacher. Revisão técnica: Wilson de Figueiredo Jardim. 9. ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2013.

STEP INITIATIVE. **One Global Definition of E-Waste**. Germany, 2014. Disponível em: [http://www.step-initiative.org/files/step/documents/StEP\\_WP\\_OneGlobalDefinitionofE-waste20140603\\_amended.pdf](http://www.step-initiative.org/files/step/documents/StEP_WP_OneGlobalDefinitionofE-waste20140603_amended.pdf). Acesso em: 20 nov. 2022.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical reviews**, Washington, v. 105, n. 3, p. 1021-1021, Sep 2005.

WORLD ECONOMIC FORUM, 2019 Schwab, Klaus. "The global competitiveness report 2018." World Economic Forum, 2018.

YANG, Z. et al. Biochemical treatment of leachates from hydrometallurgical recycling of spent alkaline batteries. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 191, p. 105223, Jan 2020.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. 2. ed. São Paulo: Ed. EdUFSCar, 2015.

ZHANG, M. et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 670, p. 110-121, Jun 2019.

ZHU, Y. et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, New York, v. 255, p. 117739, Oct 2019.

## SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

Artigo a ser submetido à revista Chemosphere

### **ARTIGO 1 - CATALISADORES PREPARADOS A PARTIR DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS: ALTA ATIVIDADE E ESTABILIDADE NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Aline Aparecida Caetano<sup>a</sup>, Pricila Maria Batista Chagas<sup>a</sup>, Juliana Arriel Torres<sup>b</sup>, Júlio C. S. Terra<sup>c</sup>, Iara Do Rosário Guimarães<sup>a\*</sup>

#### **Resumo**

Resíduos de pilhas zinco-carbono foram utilizados como matéria-prima para a síntese de catalisadores heterogêneos. O tratamento direto do resíduo catódico (BM) foi realizado ao invés de empregar métodos de lixiviação para separação dos componentes metálicos. Dois materiais foram sintetizados a partir de BM: (i) o primeiro obtido a partir de tratamento térmico a 400 °C, em atmosfera com fluxo de N<sub>2</sub> (BM<sub>N<sub>2</sub></sub>); (ii) e o segundo material foi obtido através de tratamento químico com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), combinado com tratamento térmico a 400 °C em atmosfera com fluxo de N<sub>2</sub> (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>). As modificações promovidas por cada tratamento foram avaliadas por técnicas de caracterização como difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria de adsorção/condensação gasosa, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), dentre outras. A análise elementar revelou uma diferença na composição elementar do material BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, com maiores quantidades relativas de manganês e ferro quando comparado ao resíduo precursor (BM) e ao material BM<sub>N<sub>2</sub></sub>. Além disso, houve uma diminuição na cristalinidade desse material observada na análise de DRX. Posteriormente, os materiais foram avaliados como catalisadores na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os sólidos BM e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> apresentaram melhor atividade na reação estudada, entretanto o material ativado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> demonstrou

---

<sup>a</sup> Laboratório de Catálise Ambiental e Novos Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal De Lavras, CEP 37200-900, Lavras, MG, Brasil.

<sup>b</sup> Laboratório de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, CEP 13561-206, São Carlos, Brasil.

<sup>c</sup> McGill Univ, Ctr Green Chem & Catalysis, Dept Chem, 801 Sherbrooke St West, Montreal, PQ H3A 0B8, Canada.

\* Autora correspondente. Telefone: +(55) 35 38291626; e-mail: [iaraguimaraes@ufla.br](mailto:iaraguimaraes@ufla.br)

maior estabilidade, mantendo a alta atividade catalítica por 9 ciclos consecutivos. A melhor atividade de  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  foi atribuída a maior área superficial específica BET e quantidade relativa de manganês e ferro.

**Palavras-chave:** Resíduos de pilhas zinco-carbono; Ativação ácida; Tratamento térmico; Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 1. Introdução

A intensificação da produção industrial e circulação de produtos tem contribuído para sérios impactos ambientais que englobam principalmente os extremos da cadeia produtiva: (i) exploração e esgotamento de matéria-prima, de modo especial àquelas de fonte não-renovável e (ii) acúmulo de resíduos de difícil degradabilidade no ambiente. No que diz respeito a geração de resíduos, atualmente o setor eletroeletrônico é um dos principais contribuintes para o aumento do volume de resíduos sólidos urbanos (RSU). No ano de 2019, cerca de 53,6 Mt de resíduos eletroeletrônicos (REEs) foram produzidos em todo o mundo (FORTI et al., 2020; BALDÉ et al., 2022). Deste total, apenas 17% foram documentados para serem reciclados em instalações apropriadas e do restante, cerca de 44 Mt, provavelmente foram descartados ou reciclados em circunstâncias não idôneas (FORTI et al., 2020; BALDÉ et al., 2022). Este desperdício ocorre ao mesmo tempo em que cientistas alertam para a escassez de commodities imprescindíveis para a tecnologia moderna, como aquelas de origem mineral, e que frequentemente são encontrados em resíduos eletroeletrônicos (GRAEDEL et al., 2015; JOWITT; MUDD; THOMPSON, 2020). Estimativas sugerem que REEs equivalham a US\$ 57 bilhões em recursos recuperáveis como ouro, prata, cobre, platina, ferro, etc (BALDÉ et al., 2022).

Nesse contexto, destacam-se os resíduos de pilhas, classificados como resíduos da indústria eletroeletrônica, que estão entre os que mais crescem no mundo. À medida que novos dispositivos eletrônicos são desenvolvidos e lançados no mercado, o consumo de pilhas cresce exponencialmente, resultando em um volume expressivo de resíduos. Por consequência, as pilhas portáteis não recarregáveis são um dos principais resíduos eletroeletrônicos recolhidos em postos de coleta apropriados para descarte. Das 860,24 t de REEs coletados pela Green Eletron no Brasil em 2021, 17% correspondem a pilhas desgastadas (ABRELPE, 2022).

Para mitigar o problema dos resíduos sólidos, diversas alternativas focadas no reaproveitamento vêm sendo propostas. Além de agregar valor a estes refugos, esta prática ajuda a evitar a contaminação do meio ambiente por meio da destinação inadequada e pode contribuir para a economia de matérias-primas primárias, especialmente àquelas adquiridas de



fontes não renováveis. Os resíduos de pilhas, por exemplo, são constituídos majoritariamente por óxidos metálicos, os quais representam uma valiosa fonte de suprimento de metais. Diversos trabalhos tem destacado o reaproveitamento de constituintes de pilhas para preparação de novos materiais com propriedades especiais como adsorventes, catalisadores, supercapacitores, sensores, etc (DIXINI et al., 2019; HASSAN et al., 2021; HU et al., 2021; RODRIGUES et al. 2018; SHIM et al., 2019; TAN et al., 2020).

A recuperação e reaproveitamento de metais a partir de resíduos apresenta benefícios significativos, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Alguns desses benefícios incluem a redução da extração de minerais primários, a diminuição dos custos de produção, a economia de energia, a diminuição da pegada de carbono e da poluição ambiental, além de contribuir para a mitigação das mudanças climáticas associadas ao processo de mineração (FRAZZOLI et al. 2022).

Diante do exposto, neste trabalho é proposto o reaproveitamento de resíduos de pilhas na preparação de materiais funcionais. Os materiais foram preparados a partir da “black mass” de pilhas zinco-carbono desgastadas e aplicados como catalisadores na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio. Esta reação é frequentemente empregada como reação padrão para determinação da atividade redox de catalisadores heterogêneos e homogêneos. Além disso, é extensivamente estudada devido à sua vasta aplicabilidade nas tecnologias de tratamento de água residuárias em especial, em Processos Oxidativos Avançados (POAs) (CAMPOS-MARTIN; BLACO-BRIEVA; FIERRO, 2006).

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1 Reagentes**

Cerca de 519 g de pasta eletrolítica foram obtidas a partir do desmantelamento manual de 41 pilhas de zinco-carbono de diferentes marcas e tamanhos (AA e C)\*. Os reagentes ácido sulfúrico ( $\geq 95\%$ ) e peróxido de hidrogênio (35%) foram adquiridos da Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA (Brasil). A solução de peróxido de hidrogênio comercial foi padronizada por titulação com permanganato de potássio (Synth).

### **2.2 Pré-tratamento**

O resíduo de pilhas, adquirido em quantidade suficiente para o preparo de todos os materiais utilizados nos experimentos, foi macerado e homogeneizado em um moinho de bolas

---

\* AA: 14.5 mm de diâmetro e 50.5 mm de altura; C: 26.2 mm de diâmetro e 50.0 mm de altura.

(Marconi®) por 5 min. Posteriormente, foi submetido a lixiviação neutra para eliminação do eletrólito ( $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Para isso, foi adicionado 1 litro de água deionizada para cada 100 g de material (sólido/líquido 1:10) e a mistura foi mantida em chapa aquecedora a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h (ALI et al. 2017). Após a lixiviação, o sólido foi separado por decantação e seco a  $100^\circ\text{C}$  em estufa por 24 horas. Em seguida, o resíduo foi peneirado em uma malha com abertura de  $150\text{ }\mu\text{m}$  (100 mesh) e denominado como BM.

### 2.3 Tratamento

Nos testes experimentais foram utilizadas a pasta eletrolítica pré-tratada, BM, e a pasta eletrolítica pré-tratada submetida a dois diferentes tratamentos: (i) tratamento térmico em atmosfera inerte e (ii) ativação com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) seguida por tratamento térmico em atmosfera inerte. Os materiais tratados foram denominados  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ , respectivamente. Cerca de 2 g da pasta eletrolítica foram acondicionadas em barcas de cerâmica e tratada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , por 60 min, com razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de  $\text{N}_2$  para preparação do material  $\text{BM}_{\text{N}_2}$ . O material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  foi preparado a partir do tratamento químico da pasta eletrolítica com solução de ácido sulfúrico e posterior tratamento térmico. Foram adicionados 200 mL de solução de ácido sulfúrico  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  a 3g da pasta eletrolítica. A mistura foi mantida sob agitação por 4 h a uma temperatura de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  em chapa de aquecimento. Após 24 h o material foi lavado com água deionizada até pH 6,0 e, em seguida seco, a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  em estufa, por aproximadamente 24 h. Posteriormente foi tratado termicamente em forno tubular a  $400^\circ\text{C}$  por 60 min ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) com fluxo de  $\text{N}_2$ . O tratamento ácido da pasta eletrolítica foi realizado de acordo com o método proposto por Park et al. com modificações. Os materiais preparados foram lavados com água deionizada após o tratamento térmico e secos em estufa a  $60^\circ\text{C}$ .

### 2.4 Caracterizações

A análise do carbono total da pasta eletrolítica pré-tratada foi realizada por método de combustão seca em um analisador da marca Elementar modelo vario TOC cube. As amostras foram acondicionadas e seladas em cápsulas de estanho e em seguida incineradas em uma câmara de combustão seca a  $950^\circ\text{C}$  por 5 min. O  $\text{CO}_2$  evoluído foi quantificado em um sensor infravermelho NDIR e correlacionado com a unidade de peso da amostra. A análise ICP-OES foi conduzida em um ICP-OES da marca Spectro, modelo Blue. Foi utilizada uma potência de 1400 W com vazão de gás argônio de  $12\text{ L min}^{-1}$  (vazões de  $0,80\text{ L min}^{-1}$  e  $0,85\text{ L min}^{-1}$  para o gás auxiliar e de nebulização, respectivamente). O teor de mercúrio foi determinado por análise

de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafita (GFAAS) em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo AANALYST 800 acoplado a um sistema FIAS 100 da Perkin para geração de vapor frio. Os constituintes da amostra foram extraídos pela metodologia proposta por Enders & Lehmann (2012), com modificações. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em atmosfera oxidante (ar sintético) e inerte ( $N_2$ ) a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , partindo da temperatura de  $22\text{-}25^\circ\text{C}$  até  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , em um equipamento Mettler Toledo TG/DSC1 da Shimadzu. A caracterização morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) da marca Tescan modelo Clara. A voltagem de aceleração empregada foi de  $20\text{ kV}$ . A microanálise de raios X também foi realizada empregando o sistema EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) da Bruker. Os difratogramas de raio-X dos materiais foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000. Foi utilizada radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $1,5406\text{ \AA}$ ) e variação angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  com velocidade de  $2^\circ\ \theta\ \text{min}^{-1}$ . Os materiais foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em um equipamento Fischer Scientific  $\text{K}\alpha$ . A linha de carbono C 1s ( $284,6\text{ eV}$ ) foi utilizada como referência nos espectros de alta resolução dos elementos. As características texturais dos materiais foram obtidas por porosimetria gasosa, empregando  $N_2$  como molécula sonda. Foi utilizado um equipamento Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , por  $15\text{ h}$ . A área superficial foi determinada empregando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

## 2.5 Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio. A reação foi monitorada pela quantidade volumétrica de  $O_2$  formada utilizando um sistema equalizador de pressão, contendo  $10\text{ mL}$  de água deionizada,  $0,1\text{ mL}$  de solução de  $H_2O_2$  35% e  $10\text{ mg}$  dos materiais. O processo foi conduzido sob agitação magnética à temperatura ambiente e monitorado por  $30$  minutos, sendo a evolução de  $O_2$  registrada a cada  $1\text{ min}$ . Após os  $30\text{ min}$  de reação, as soluções foram filtradas e o sobrenadante recolhido para realização de análise de ICP-OES para averiguação de uma possível lixiviação dos metais majoritários durante a reação. A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores também foi realizada em banho termostático a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , com agitação mecânica, empregando  $10\text{ mg}$  de material,  $0,1\text{ mL}$  de  $H_2O_2$  (35%) e  $10\text{ mL}$  de água deionizada. Alíquotas foram retiradas em tempos predeterminados e o monitoramento da reação foi realizado por espectroscopia UV-vis pela leitura direta da absorbância do peróxido de hidrogênio em  $\lambda=240\text{ nm}$  e por análise colorimétrica empregando o reagente sulfato de titânio

com leitura em  $\lambda=400$  nm. A concentração residual de  $H_2O_2$  no meio reacional foi calculada por meio de curva analítica. A atividade dos catalisadores na reação de decomposição do  $H_2O_2$  foi estudada em diferentes ciclos catalíticos. Os materiais recuperados após o 1º ciclo reacional foram empregados em uma nova reação após a adição de 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de solução de  $H_2O_2$  35%. No final de cada ciclo, os materiais foram separados e secos em estufa a 60 °C.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Caracterizações

Na tabela 1 estão apresentados os resultados da análise elementar da pasta eletrolítica pré-tratada (BM). A Tabela expõe a quantificação dos metais majoritários e elementos traços, monitorados pelos órgãos competentes quanto aos limites máximos permitidos em pilhas comuns. Como previsto, manganês e zinco foram identificados como elementos majoritários na pasta eletrolítica, com teores semelhantes aos relatados na literatura (FARZANA et al., 2018). Os resultados apontam que as quantidades de Cd, Pb e Hg estão de acordo com os limites máximos permitidos pela legislação nacional (Cd:0,002%, Pb:0,1% e Hg:0,0005%) e órgãos internacionais (Cd:0,002%, Pb:0,004% e Hg:0,0005%) (CONAMA, 2008; CHAREF et al., 2017). A porcentagem em massa de carbono quantificado na amostra foi de 10,6%. Outros elementos presentes como impurezas na pasta eletrolítica também foram identificados e estão apresentados na tabela S1 (Apêndice A).

Tabela 1 - Análise elementar da pasta eletrolítica pré-tratada (BM).

Elementos	Massa (mg L <sup>-1</sup> )	Massa (%)
Mn	3.305,4	33,05
Zn	1.734,4	17,34
Fe	78,865	0,7887
Cd	0	0
Pb	<LQ*	-
Hg	<LD#	-

\*LQ - limite de quantificação do método.

#LD - limite de detecção do equipamento (LD= 20 ppb).

A morfologia dos materiais tratados foi examinada e comparada com a morfologia da pasta eletrolítica pré-tratada (BM). Nas imagens de microscopia de baixa e alta ampliação de BM (Figura 1(a)) é possível observar uma morfologia granular, com tamanhos irregulares, sem nenhuma orientação ou forma particular. Resultados semelhantes foram observados para os materiais após tratamento térmico (BM<sub>N<sub>2</sub></sub>) e tratamento com  $H_2SO_4$  (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>) (Figura 1(b) e 1(c)).

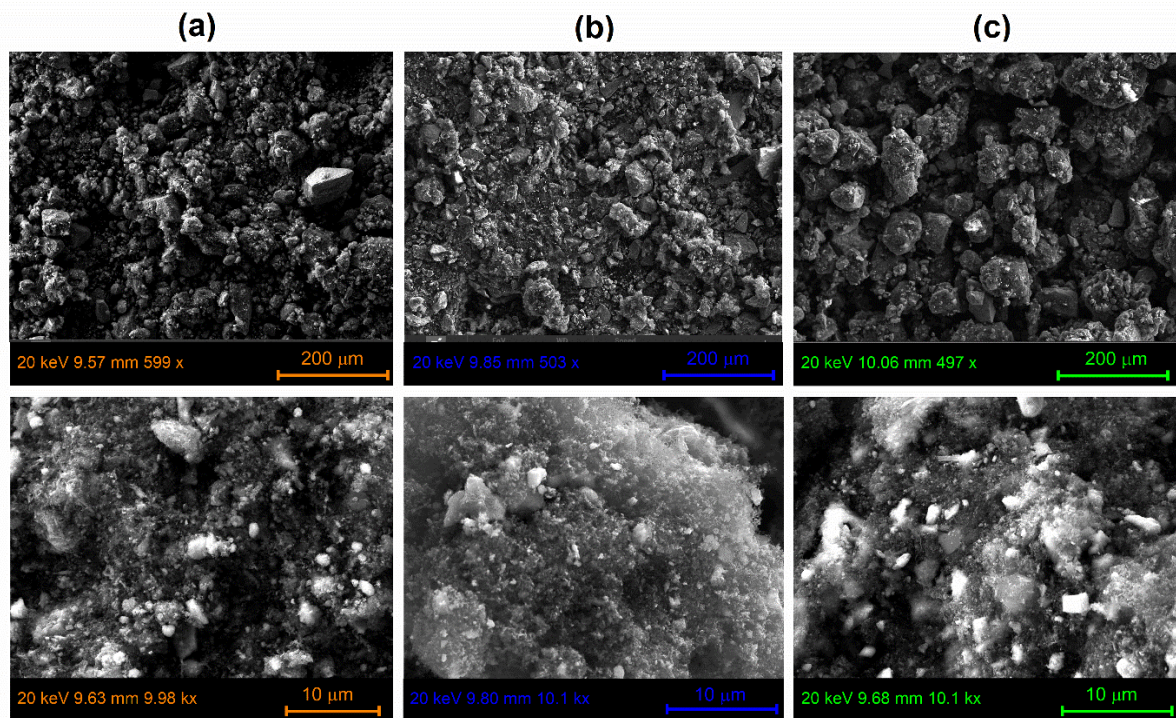


Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura (a) BM; (b) BM<sub>N<sub>2</sub></sub>; (c) BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>.

Informações a respeito da área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K (Figura 2). Os materiais apresentaram perfis de isotermas semelhantes, típicas de materiais mesoporosos (2-50 nm) com irreversibilidade dos processos de adsorção e dessorção do adsorvato, caracterizada pela presença de histerese (Figura 2 (a-c)). O processo de adsorção é iniciado pelo recobrimento da monocamada em pressões relativas baixas, seguido pela formação de multicamadas. O aumento do volume de gás adsorvido é progressivo, não havendo o estabelecimento do primeiro patamar de condensação capilar até que, finalmente a pressão de saturação ( $p^{\circ}$ ) é atingida.

A princípio, as isotermas dos materiais se assemelham ao perfil de isoterma do tipo IV(a) classificados pela IUPAC. Entretanto, não apresentam o platô de saturação final sobre a faixa superior de  $p/p^{\circ}$ , típico deste tipo de isoterma. Este comportamento é específico para materiais em que existe uma mistura de distribuição de tamanhos de poros, e os perfis das isotermas definidos pela IUPAC são fundidos, dando origem a um modelo específico para o material analisado. Desta forma, pode-se inferir que os materiais apresentam isotermas compostas do tipo IV(a) + tipo II, adotando as características comuns dos dois modelos de isotermas, como o preenchimento da monocamada na faixa de baixa  $p/p^{\circ}$ , além de características singulares, como a presença de histerese (tipo IV(a)) e comportamento quase vertical na faixa de alto  $p/p^{\circ}$  (tipo II). A ausência do platô de saturação final próximo a  $p/p^{\circ} = 1$  nas isotermas do tipo II, é resultado da adsorção irrestrita na monocamada-multicamada e

sugere a presença de regiões não porosas nos materiais (THOMMES et al. 2015).

Quanto aos tipos de loops de histerese dados pela IUPAC, a do tipo H4 é a que melhor representa o material BM. Loops de histerese deste tipo são característicos de agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas ou poros em formatos de fendas estreitas na região de micro-mesoporos (THOMMES et al., 2015). Os materiais tratados  $BM_{N_2}$  e  $BM_{H^+/N_2}$  são melhores representados pela histerese do tipo H3. A diferença entre os poros tipo H3 e H4 se dá principalmente pelo tamanho e forma dos poros, sendo os poros tipo H3 cilíndricos e de tamanhos intermediários e os poros tipo H4 mais rasos, largos e de formato hexagonal achatado (CYCHOSZ et al., 2017).

As curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 2(d)) exibem poros cobrindo as faixas de micro e mesoporos, com distribuição máxima na região de mesoporos. Apesar de não haver diferença significativa entre o volume de poros de BM e  $BM_{N_2}$ , fica evidente que após o tratamento térmico ocorre uma alteração no tamanho de poros que se estende, ainda que no intervalo de mesoporosidade, para região de tamanho de poros maiores. Finalmente, ao comparar a curva de distribuição de tamanho de poros do material tratado com ácido com o resíduo precursor BM é observado uma maior heterogeneidade de tamanho de poros em  $BM_{H^+/N_2}$ , com poros cobrindo uma ampla faixa na região de mesoporos, principalmente acima de 4 nm. Na literatura, diversos autores destacam os benefícios em se trabalhar com materiais mesoporos, como facilidade de difusão por diferentes moléculas, melhor acessibilidade e menor resistência a transferência de massa (AWOKE; CHEBUDE; DÍAZ, 2020). Por exibirem poros com diâmetros maiores apresentam maior facilidade de difusão e movimentação de moléculas dentro dos poros quando comparados a materiais microporosos, o que é importante em muitas aplicações, principalmente na catálise. Além disso, seus poros maiores permitem que moléculas maiores acessem o interior do material.

Observa-se um aumento na área superficial BET de  $BM_{H^+/N_2}$  ( $46.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) com relação a BM e  $BM_{N_2}$ , estes últimos apresentando valores de área similares de  $28.2$  e  $25.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.  $BM_{H^+/N_2}$  também apresentou maior volume de poros de  $0,094 \text{ cc g}^{-1}$ , enquanto BM e  $BM_{N_2}$  apresentaram valores de volume de poros de  $0,05$  e  $0,065 \text{ cc g}^{-1}$ , respectivamente. Em síntese, pode-se afirmar que a associação dos tratamentos ácido e térmico promoveu o aumento da porosidade do sólido, tamanho de mesoporos e área superficial BET. A extensão da área superficial é um parâmetro importante no estudo de materiais aplicados na catálise e adsorção. No caso dos catalisadores, a eficiência catalítica é frequentemente associada com a extensão da sua área superficial, uma vez que esta relaciona-se com a quantidade de sítios ativos disponíveis.

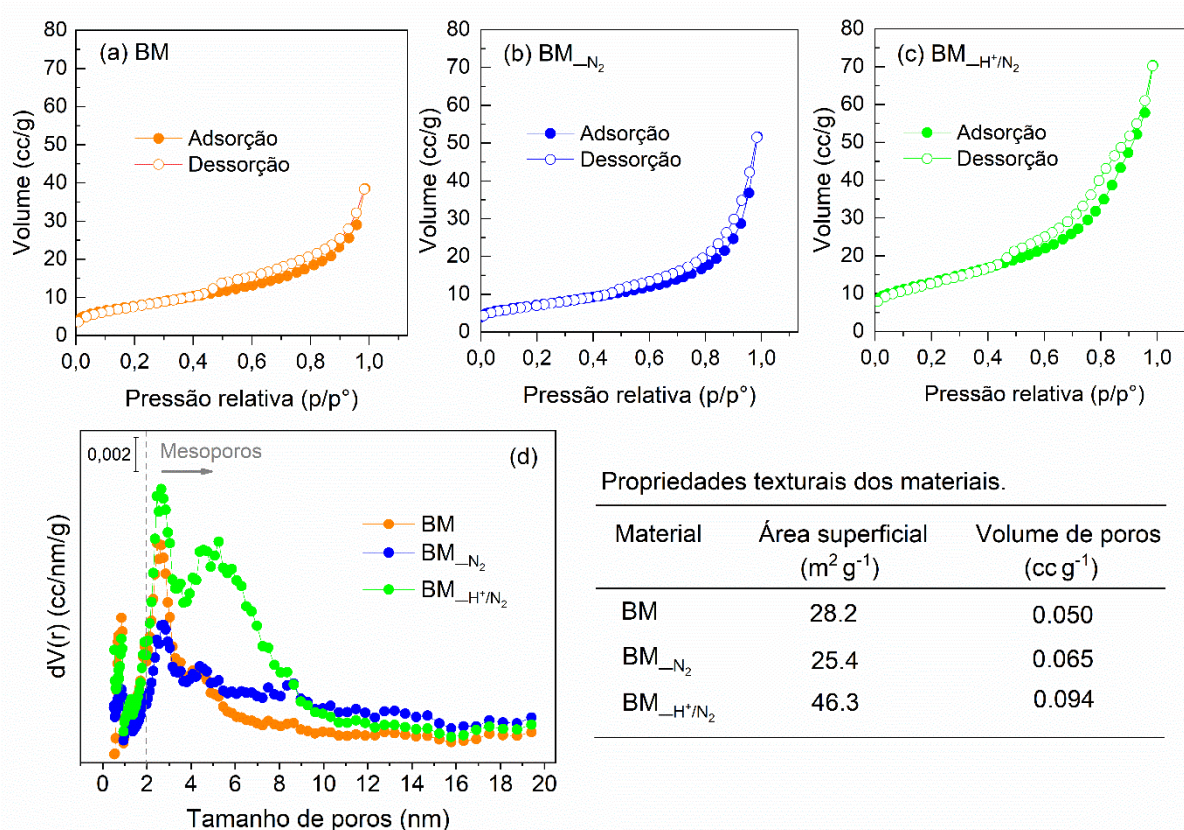


Figura 2 - (a-c) Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K; (d) Distribuição de tamanho de poros obtidas a partir dos ramos de adsorção e dessorção das isothermas de N<sub>2</sub> empregando o método DFT; e características texturais dos materiais (Tabela).

Os difratogramas de raio-x de BM, BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> são mostrados na figura 3. As principais fases cristalinas identificadas foram simonkolleite (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), hetaerolite (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), hausmannita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), óxido de zinco (ZnO) e grafite, de acordo com as cartas de referência apresentadas na figura S1, apêndice A (ALTOMARE et al. 2015). O material precursor (BM) apresentou maior heterogeneidade de fases, sendo constituída por Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, além das fases ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO e grafite. Estas espécies são produtos das reações químicas que ocorrem nas pilhas para a geração de energia elétrica e de reações secundárias, que se dão entre os produtos das reações principais (DAVID; THOMAS, 2001; FARZANA et al., 2018).

Nos difratogramas dos materiais BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> observa-se o desaparecimento do pico de difração em  $2\theta=11.4^\circ$ , referente a fase Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O acompanhado do aparecimento do pico de difração em  $2\theta=18^\circ$  referente ao ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. O material termicamente tratado é o mais homogêneo apresentando como fase principal o óxido misto ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, além de grafite e  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> também apresentou maior cristalinidade, com picos de difração intensos e estreitos. Em contrapartida, o sólido obtido por meio de tratamento ácido apresentou um perfil amorfo, com composição diferente do material precursor e daquele tratado termicamente. As

fases identificadas para  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  foram  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ , grafite e  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .

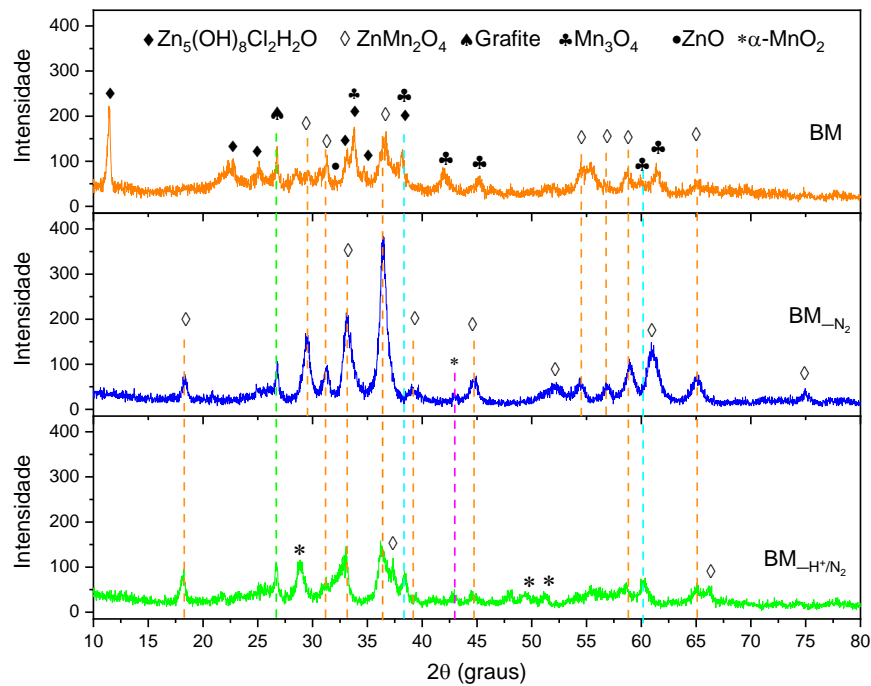
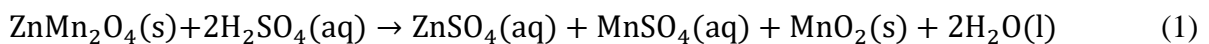


Figura 3 - Difratomogramas de raios-x dos materiais BM,  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ .

Por meio da análise semiquantitativa EDS foram identificados Mn, Zn, O, Fe, Cl e Na como elementos majoritários na pasta eletrolítica (BM) e nos materiais sintetizados a partir dela (Figura 4(a-c)). O que chama a atenção é a diminuição da quantidade superficial de Zn no material tratado com ácido ( $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ ). Resultados similares foram relatados por Park et al. (2021) que observaram a redução de cerca de 41% em massa da quantidade de Zn na pasta eletrolítica (bulk) após o tratamento com ácido sulfúrico e aumento na quantidade relativa de Mn e Fe. Charef e colaboradores (2017) estudaram a lixiviação ácida de resíduos de pilhas e atribuíram a diminuição do zinco na porção sólida à formação de sulfato de zinco, como mostrado na equação (1).





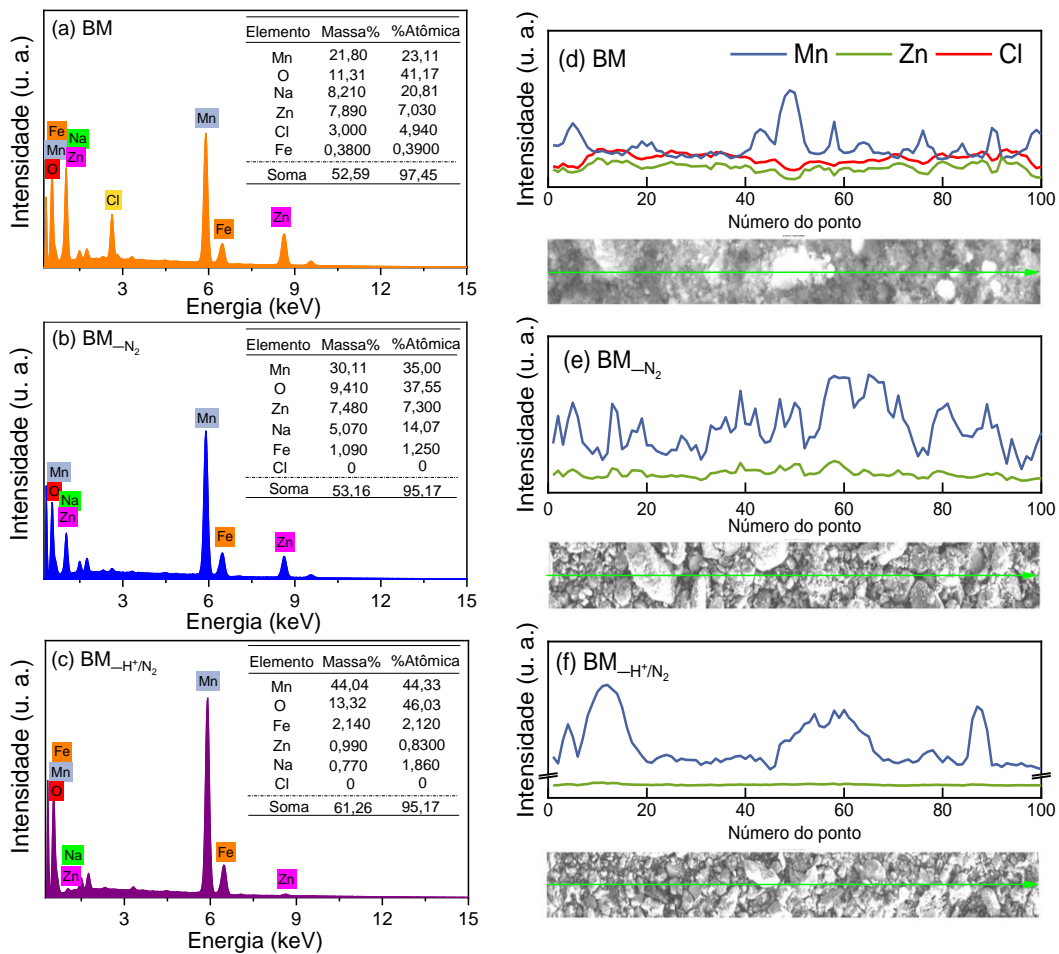


Figura 4 - Espectros EDS da pasta eletrolítica (a) BM; (b-c) materiais tratados; (d-f) Mapeamento em linha EDS.

O teor de sódio também foi modificado em decorrência do tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os resultados da análise EDS expõem uma diminuição superficial significativa de sódio no material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  em relação a BM (8,21 % m/m e 0,77 % m/m, respectivamente). Esta redução pode ter sido responsável pelo aumento de cerca de 60% na área superficial BET de  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ , uma vez que o sódio disperso na superfície do sólido pode obstruir os poros e cavidades do material. Com base nos resultados da análise EDS, não foi detectada a presença de resíduos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ , já que o elemento enxofre não foi quantificado na amostra.

A análise de mapeamento elementar em linha, apresentada na figura 4(d-f), expõe que para a pasta eletrolítica (BM) há poucas regiões de sobreposição entre os elementos Zn e Mn (Figura 4d)). Em contrapartida, a similaridade do perfil das linhas de mapeamento do Zn e Cl indicam uma alta sobreposição dos elementos. Estes resultados apoiam àqueles obtidos por DRX que sinalizam a presença da fase  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  no material BM. A sobreposição do Zn e Mn se torna mais evidente no mapeamento em linha do material  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  devido a presença da fase mista  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (Figura 4(e)). A baixa concentração de Zn em  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ , atribuída ao

tratamento ácido justifica a linearidade da linha referente a este elemento, como observado na figura 4(f).

A decomposição térmica dos materiais foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera oxidante (ar sintético) e inerte (N<sub>2</sub>) e está apresentada na figura 5. Sob atmosfera oxidante, BM apresentou uma perda de massa associada ao sinal endotérmico em 187°C (Figura 5(a)) atribuída a desidratação da espécie Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (eq. 2). A decomposição desta fase pode se estender até próximo a 450 °C (eqs. 3 e 4) quando uma maior perda de massa (pico exotérmico) é observada (MOEZZI; CORTIE; MCDONAGH, 2016). A instabilidade térmica de Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O explica o desaparecimento do pico de difração em 2θ=11.4° no difratograma de raio-x de BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, submetidos a tratamento térmico a 400 °C. A decomposição completa de Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O e da fase ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (eq. 4 e 5, respectivamente) ocorrem na mesma faixa de temperatura, acima de 450°C. A transformação de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em MnO e ZnO inicia-se próximo a 500 °C e se estende até 600 °C (FARZANA et al., 2018). A perda de massa total calculada para BM em atmosfera oxidante foi de 22,9 %. Sob atmosfera inerte, observa-se uma perda de massa progressiva, sem a presença de eventos endo- ou exotérmicos bem definidos, com exceção de um sinal endotérmico nas proximidades de 189°C (Figura 5(b)). Assim como na figura 5(a), esse sinal pode ser atribuído a desidratação da espécie Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.

Alguns autores relatam uma significativa perda de massa no intervalo de 800-1200 °C na curva TGA de pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono e alcalinas (BELARDI et al. 2012; FARZANA et al. 2018). Essa perda, observada somente em condições de atmosfera inerte, é atribuída a redução carbotérmica do zinco, como mostrado na equação (6). Entretanto, ainda que 10,6 % m/m de carbono tenha sido identificado na pasta eletrolítica, não foi observado nenhuma perda de massa no intervalo relatado, tampouco diferença significativa de perda de massa entre as duas atmosferas empregadas.



O material tratado termicamente (BM<sub>N<sub>2</sub></sub>) exibiu apenas uma perda de massa de 12,7 % na faixa de temperatura de 455-680 °C (sinal exotérmico) (Figura 5(c)). Esta perda de massa é

atribuída a transformação térmica de  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , fase majoritária identificada por análise de DRX (Figura 3). A fase mista  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  se decompõe em óxido de zinco e óxido de manganês com liberação de  $\text{O}_2$  como mostrado previamente na equação 5. Resultados similares foram observados para a decomposição térmica de  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$  (Figura 5 (d)). A perda de massa total calculada foi de 13 %, com ausência de eventos endo- ou exotérmicos bem definidos. Contudo, é verificado um deslocamento nas temperaturas iniciais e finais do evento térmico para valores mais altos sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

$\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  também apresentou apenas uma perda de massa, iniciada em aproximadamente 415 °C e que se estendeu até 620 °C, com um sinal exotérmico bem definido em 526 °C (Figura 5 (e)). A perda de massa total foi de 19,7 %. Para este material, também foi observado uma perda de massa mais gradativa sob atmosfera de  $\text{N}_2$  (Figura 5(f)) em comparação com a análise sob atmosfera oxidante.

O material  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  apresentou maior estabilidade térmica em relação aos outros materiais, com valores de resíduo superiores em ambas atmosferas oxidante e inerte (87,3% e 87%, respectivamente). A perda de massa total dos materiais obedeceu a seguinte ordem:  $\text{BM} > \text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2} > \text{BM}_{\text{N}_2}$ . Os resultados da análise termogravimétrica concordam com os resultados dos difratogramas de raio-x, uma vez que as regiões de perda de massa coincidem com as temperaturas de transformação/decomposição das fases identificadas para  $\text{BM}$ ,  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{N}_2}$ .

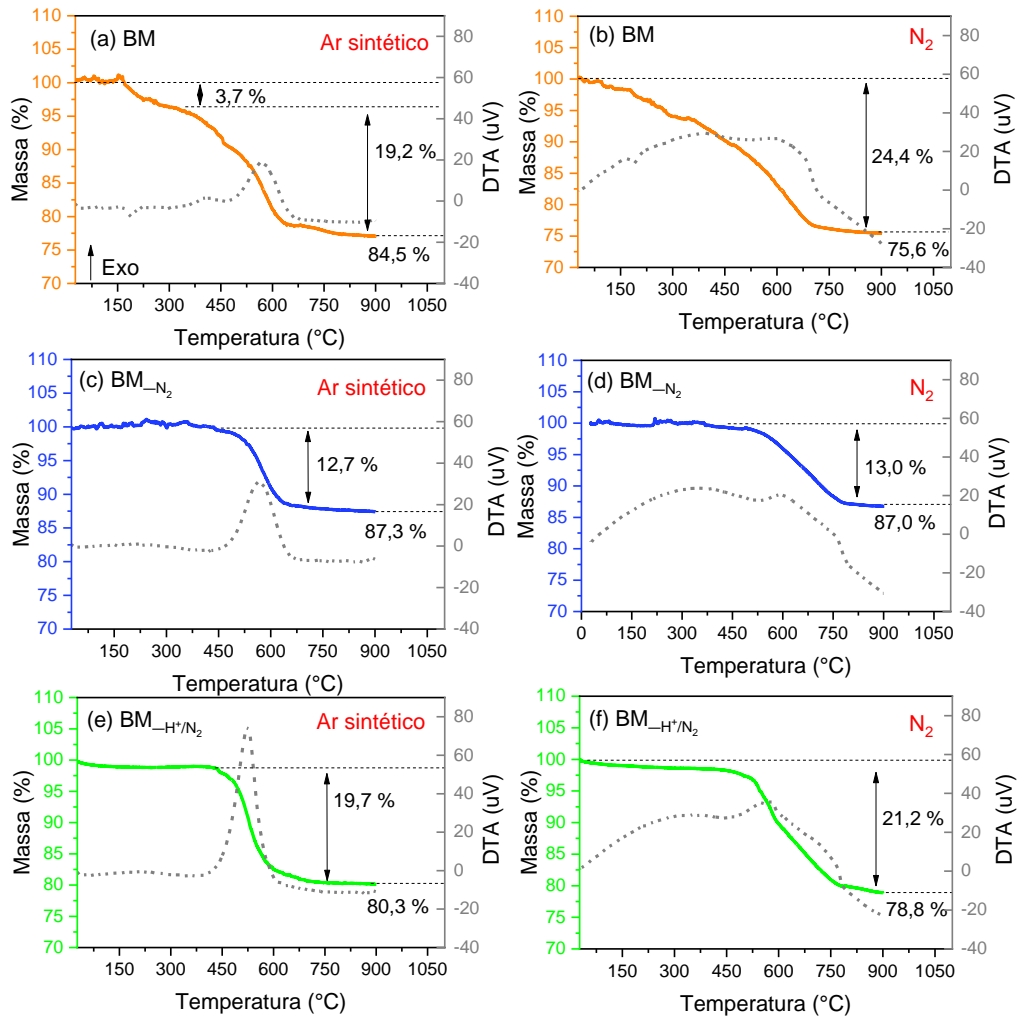


Figura 5 - Curvas TGA-DTA dos materiais BM,  $BM_{N_2}$  e  $BM_{H^+/N_2}$  (a, c, e) em atmosfera com fluxo de ar sintético ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ); (b, d, f) em atmosfera com fluxo de  $N_2$  ( $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ).

A composição superficial e o estado químico das espécies foram investigados por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Os espectros XPS mostrados na figura S2 (apêndice A) revelam a presença dos elementos Zn, Mn, O e Cl, este último detectado apenas para BM como observado na análise EDS.

Os espectros Zn 2p, Mn 2p e O 1s de alta resolução estão apresentados na figura 6(a-c). Os espectros XPS do zinco mostrados na figura 6(a) apresentam dois picos referentes aos orbitais  $Zn2p_{1/2}$  e  $Zn2p_{3/2}$ . Para a pasta eletrolítica BM, os dois picos estão localizados em 1045,1 e 1021,9 eV, respectivamente, e correspondem ao estado Zn (II). Os materiais tratados  $BM_{N_2}$  e  $BM_{H^+/N_2}$ , apresentaram energias de ligação coincidentes em 1044,4 e 1021,2 eV. Estes valores refletem um pequeno deslocamento dos picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  do Zn para maior energia de ligação com relação a BM. Deslocamentos de energia de ligação estão frequentemente associados a alterações no estado químico do elemento e/ou presença de espécies eletronegativas ligadas ao elemento analisado (CHASTAIN; KING JR, 1992). Nesse caso, o

deslocamento pode ser atribuído a ligação entre Zn-Cl no material BM. O intervalo entre o duplete para o material tratado termicamente  $BM_{-N_2}$  é de 23,2 eV e coincide com o valor relatado na literatura para a espécie  $ZnMn_2O_4$  (DIODATI et al. 2015; TANG et al., 2020). A menor intensidade dos picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  do Zn no espectro de  $BM_{-H^+}/N_2$  reitera os resultados de EDS e denotam a baixa distribuição superficial do elemento após o tratamento com ácido.

Os espectros XPS do manganês estão expostos na figura 6(b) e exibem os dois picos característicos do orbital p referentes a  $Mn2p_{1/2}$  e  $Mn2p_{3/2}$ . Diferentemente do zinco, o manganês possui três estados de oxidação com desdobramento multiplete significativo (II, III, IV) e faixas de energia de ligação sobrepostas para essas estruturas de divisão de multiplete, apresentando um espectro XPS complexo para determinação qualitativa e quantitativa (BIESINGER et al., 2011). Desta forma, os estados químicos do manganês em cada material foram avaliados pelos deslocamentos nos valores de energia de ligação.

No espectro do material precursor BM os picos atribuídos a  $Mn2p_{1/2}$  e  $Mn2p_{3/2}$  estão localizados em 654,3 e 642,2 eV, respectivamente. Enquanto para  $BM_{-N_2}$  e  $BM_{-H^+}/N_2$  os picos relacionados ao orbital 2p do Mn estão centralizados em 653,3/641,5 eV e 653,5/641,7 eV, respectivamente. Há, portanto um pequeno decréscimo nos valores de energias de ligação para estes materiais em comparação ao espectro XPS de BM.

No caso do manganês, os deslocamentos nos valores de energia de ligação podem ser atribuídos a presença do elemento em diferentes estados de oxidação. Nos materiais  $BM_{-N_2}$  e  $BM_{-H^+}/N_2$  o manganês está presente no estado químico Mn(III) e Mn(IV) devido a presença da fase  $ZnMn_2O_4$ , identificada por análise de DRX. Enquanto em BM, o manganês coexiste nos estados de oxidação Mn(II) e Mn(III), procedentes das fases  $ZnMn_2O_4$  e  $Mn_3O_4$  (Figura 3).

A figura 6(c) mostra a região O 1s de alta resolução dos materiais com os correspondentes ajustes dos dados experimentais. O espectro de BM detalha 2 contribuições de espécies de oxigênio: em 529,5 eV, relacionado a oxigênio da rede cristalina do óxido ( $O_{rede}$ ), e a segunda, em 531,8 eV, é frequentemente atribuída a espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do sólido ( $O_{ads}$ ) ou oxigênio de hidróxidos metálicos (M-OH) (LYU et al., 2019). Após os tratamentos realizados, torna-se evidente a modificação nos perfis dos espectros XPS do oxigênio dos materiais  $BM_{-N_2}$  e  $BM_{-H^+}/N_2$ , em comparação com o espectro do sólido precursor BM. O sinal assimétrico dos espectros O 1s de  $BM_{-N_2}$  e  $BM_{-H^+}/N_2$ , foram melhores ajustados em três componentes. Para  $BM_{-N_2}$ , estes sinais estão localizados em 529,9 eV e 531,4 eV e são relacionados com  $O_{rede}$ ,  $O_{ads}$  e/ou  $O_{M-OH}$ , respectivamente. O terceiro sinal foi identificado em 533,5 eV e atribuído a oxigênio adsorvido de água ( $O_{água}$ ). No que diz respeito a  $BM_{-H^+}/N_2$ , estes sinais estão localizados em 529,7 eV, 531,2 eV e 532,4 eV, respectivamente.

A principal diferença entre os espectros XPS dos materiais, além da identificação de um terceiro sinal para BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, foi a proporção entre as áreas das curvas no sinal próximo a 531 eV. A maior área para BM reitera os resultados de DRX, uma vez que as espécies de oxigênio presentes nesta região são frequentemente atribuídas a hidróxidos metálicos (M-OH). No caso específico deste material, a fase Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O é majoritária e contribui significativamente para a área observada. Além disso, diversos trabalhos atribuem este sinal a espécies de oxigênio adsorvidas em defeitos presentes na superfície do óxido, como a presença de vacâncias de oxigênio (MIN et al., 2021; YE et al. 2018).

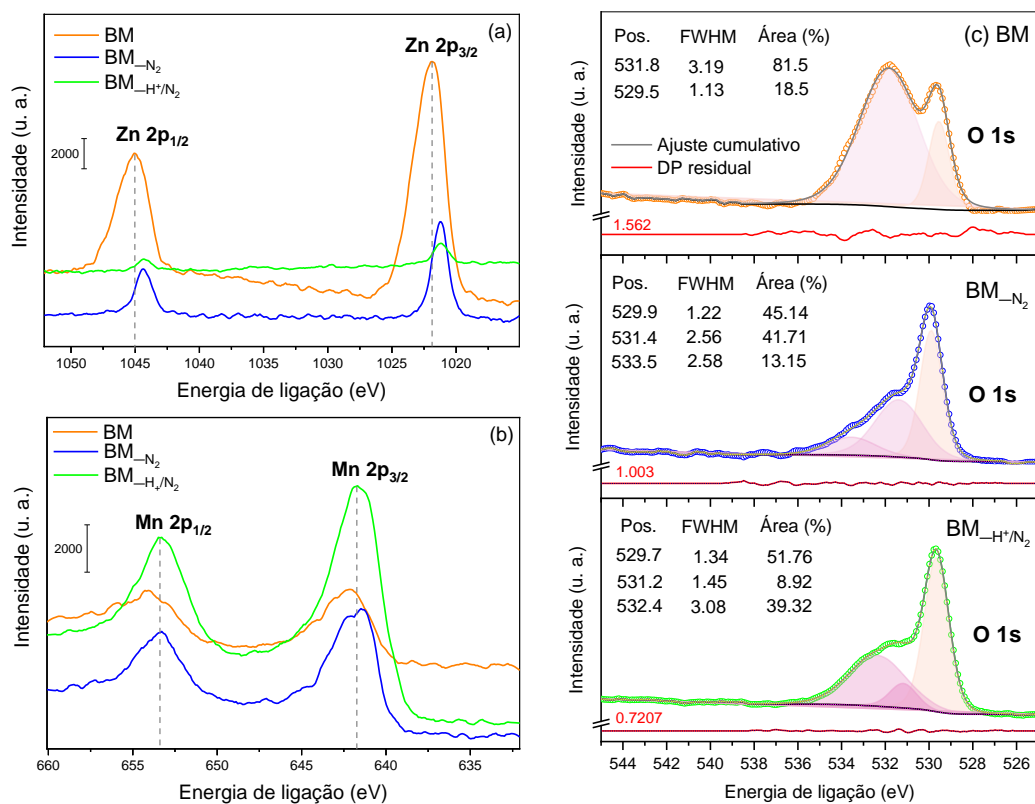


Figura 6 - Espectros XPS de alta resolução de (a) Zn 2p; (b) Mn 2p; (c) O 2s. Os espectros de oxigênio foram ajustados usando o software Casa XPS, empregando a linha de base Shirley e função Voigt LA (1.53,243) para forma de curva.

### 3.2 Testes catalíticos

A atividade catalítica de BM e das amostras BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> foi avaliada por meio da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A reação foi monitorada pelo volume de O<sub>2</sub> evoluído (figura 7), de acordo com a sequência de equações (7-10). Todos os materiais se mostraram ativos na reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na presença de BM cerca de 11 mL de O<sub>2</sub> foi evoluído em 30 min de reação. O material precursor apresentou melhor atividade na decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando comparado ao material BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> (3,2 mL de O<sub>2</sub> evoluído) submetido a tratamento

térmico. Entretanto, a melhor atividade foi observada para o material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ . O volume de  $\text{O}_2$  registrado para esse material foi aproximadamente 1,5 vezes o volume observado para BM e cerca de 5,5 vezes maior que do material  $\text{BM}_{\text{N}_2}$ .

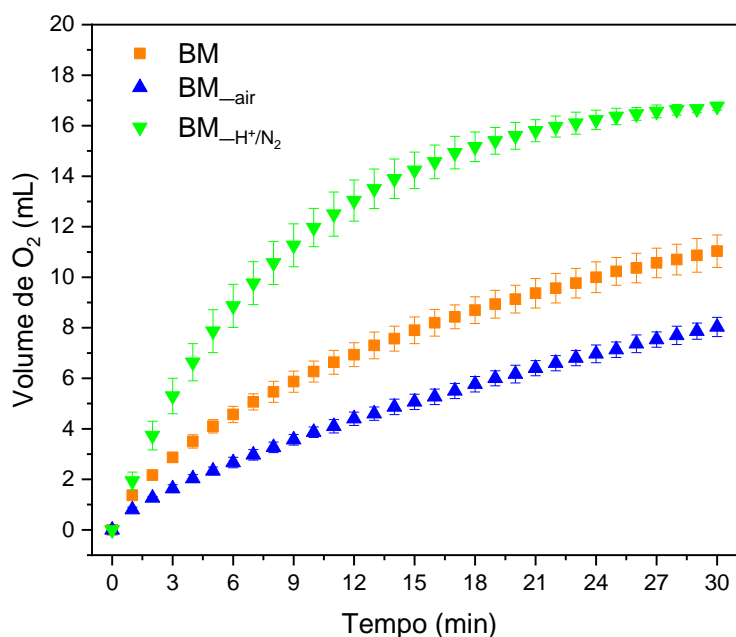
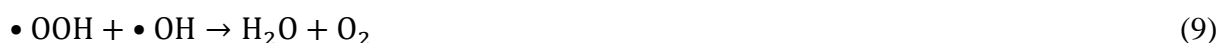


Figura 7 - Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença dos catalisadores monitorada pelo volume de  $\text{O}_2$  evoluído. Condições experimentais: 10 mL de água deionizada, 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%, 10 mg catalisador;  $T = 27 \pm 3^\circ\text{C}$ .

Para efeito de investigação de possível lixiviação de fase ativa, o sobrenadante da reação de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi submetido a análise elementar. Os dados apresentados na tabela S2 (apêndice A) mostram que os resultados de lixiviação para os materiais  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  foram insignificantes quando comparados a massa inicial dos materiais (<0,5%). Estes resultados descartam a possibilidade de haver um processo em fase homogênea ocorrendo paralelamente à catálise heterogênea. Entretanto, o sólido pré-tratado BM apresentou valores consideráveis de lixiviação de Zn e Mn.

A decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi monitorada por espectroscopia de UV-vis, inicialmente utilizando dois métodos distintos: (i) leitura direta da absorvância do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\lambda=240$  nm e (ii) análise colorimétrica com sulfato de titânio ( $\lambda=400$  nm). A partir das absorvâncias obtidas, foi possível calcular a concentração residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para cada método utilizando suas respectivas

curvas analíticas. Os resultados obtidos foram coerentes entre os dois métodos empregados, desta forma, a apresentação e discussão dos resultados com base na leitura direta da absorbância do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi preferida por ser uma forma mais rápida e econômica de determinação (Figura S3, apêndice A). Os resultados empregando o método colorimétrico estão apresentados no apêndice A (Texto S1 e tabela S3).

Na figura 8 estão expostos os resultados da decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em dados de concentração ( $C/C_0$ ) pelo tempo. Os gráficos de variação da absorbância de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o tempo estão apresentados na figura S4 (Apêndice A). Observa-se na Figura 8 que todos os materiais favoreceram cineticamente a reação de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando comparados ao controle (sem catalisador). O catalisador  $\text{BM}_{\text{-H}^+/\text{N}_2}$ , como já verificado, foi o mais ativo e responsável pela decomposição de mais de 90% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 45 min de reação. Além disto, nota-se que a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença do material  $\text{BM}_{\text{-H}^+/\text{N}_2}$  ocorre principalmente nos primeiros 2,5 min de reação, com grande queda na concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste tempo.

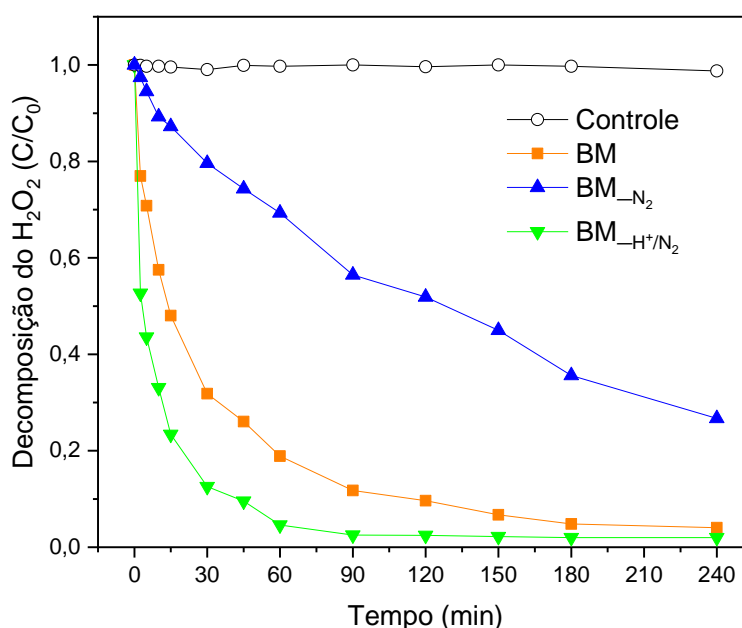


Figura 8 - Decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  monitorada por sua concentração residual normalizada. 10 mg de catalisador, 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%. Controle: 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%; T= 30°C; agitação mecânica.

Park et al. (2021) avaliaram o efeito do tratamento de black mass recuperado de pilhas com diferentes ácidos na atividade catalítica de oxidação total de hidrocarbonetos. O catalisador tratado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou maior atividade catalítica. O melhor desempenho deste catalisador foi atribuído a maior concentração relativa de manganês e ferro. Entretanto, alguns autores têm destacado que além da lixiviação seletiva de determinadas espécies o tratamento com ácidos também pode ocasionar no aumento da área superficial de sólidos, criação de sítios



vacantes e aumento da acidez superficial. Neste caso, o ácido atua como um agente ativante.

Na literatura são descritos outros mecanismos para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que não envolvem a geração de radicais. Dentre eles, o mecanismo envolvendo vacâncias de oxigênio presentes na superfície do catalisador (PHAM et al., 2009). No mecanismo do tipo vacância, a oxidação da espécie de interesse ocorre em duas etapas: (i) o  $\text{H}_2\text{O}_2$  interage com a vacância de oxigênio ( $[\ ]_{\text{sup}}$ ) perdendo um átomo de oxigênio para a superfície (equação 11); (ii) o oxigênio adsorvido na vacância, que é altamente reativo, oxida o composto de interesse (equação 12). O oxigênio adsorvido na vacância pode reagir com outro oxigênio adsorvido, liberando uma molécula de oxigênio (equação 13). A reatividade do oxigênio perdido para a vacância é comparável, em alguns casos, com a do radical  $\bullet\text{OH}$ , com potencial padrão de redução semelhante ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ). Os resultados de XPS indicam a presença de vacâncias de oxigênio na superfície dos materiais, em diferentes proporções para cada um deles. O que sugere que a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  possa ocorrer por um mecanismo combinado: por ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com formação de espécies reativas de oxigênio e por vacâncias de oxigênio presentes na superfície do catalisador.



Os modelos cinéticos lineares de primeira e segunda ordem foram aplicados. As equações são obtidas a partir do cálculo diferencial e integração das leis de velocidade de primeira e segunda ordem global e exprimem a relação entre a concentração do reagente com o tempo. Os gráficos com os ajustes dos modelos estão apresentados nas figuras 9(a) e 9(b) e os parâmetros obtidos em cada modelo estão expostos na tabela 2. O melhor ajuste dos dados experimentais, expressos a partir da comparação do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$  ajustado) e soma dos erros quadráticos (SSE), foi para o modelo de 1ª ordem para  $\text{BM}_{\text{-N}_2}$  e 2ª ordem para  $\text{BM}$  e  $\text{BM}_{\text{-H}^+/\text{N}_2}$ . O valor da constante de velocidade da reação ( $k$ ) para o material precursor  $\text{BM}$  foi de  $6,756 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , enquanto que a reação catalisada por  $\text{BM}_{\text{-H}^+/\text{N}_2}$  apresentou  $k = 0,0033 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Isso evidencia que, embora os materiais tenham apresentado atividades semelhantes na reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o material  $\text{BM}_{\text{-H}^+/\text{N}_2}$  foi cineticamente mais favorável devido à sua maior constante de velocidade.

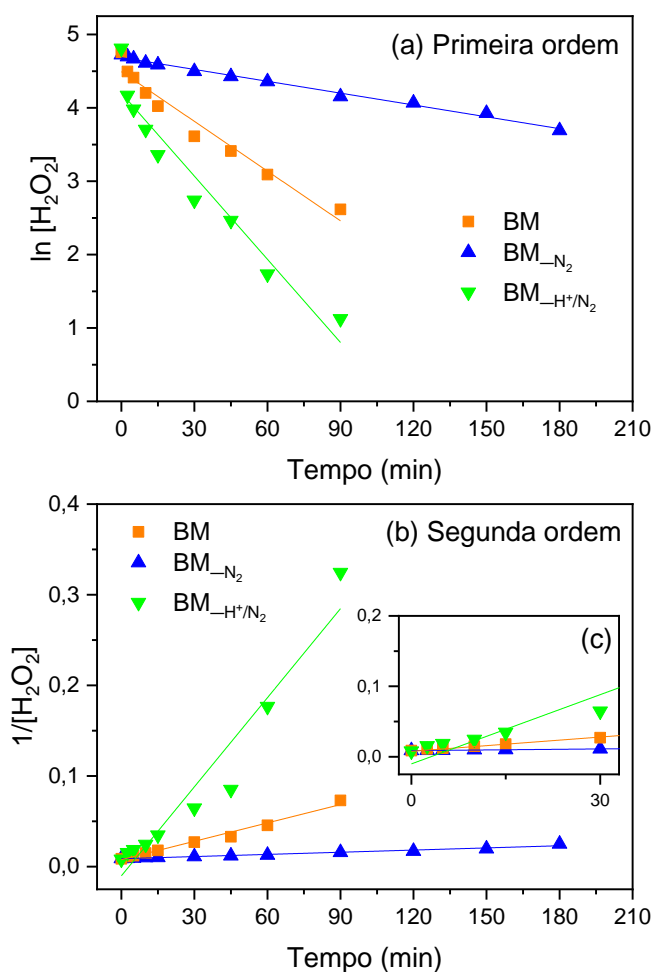


Figura 9 - Gráficos com os ajustes de modelos cinéticos de (a) primeira ordem e (b) segunda ordem; (c) expansão da faixa de tempo de 0–30 min.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos calculados por modelos de análise de regressão linear.

Modelo		Primeira ordem		
		$\ln [A]_t = -k_1 t + \ln [A]_0$		
Material	$k_1$ ( $s^{-1}$ )	$R^2$	$R^2$ ajustado	SSE
BM	0,0226	0,9587	0,9528	0,1674
BM <sub>N<sub>2</sub></sub>	0,0054	0,9919	0,9911	0,0100
BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>	0,0378	0,9377	0,9288	0,7217
Modelo		Segunda ordem		
		$1/[A]_t = k_2 t + 1/[A]_0$		
Material	$k_2$ ( $Lmol^{-1}s^{-1}$ )	$R^2$	$R^2$ ajustado	SSE
BM	$6,756 \times 10^{-4}$	0,9828	0,9803	$6,083 \times 10^{-5}$
BM <sub>N<sub>2</sub></sub>	$7,996 \times 10^{-5}$	0,9755	0,9731	$6,770 \times 10^{-6}$
BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>	0,0033	0,9341	0,9247	0,0058

$[A]_0$  = concentração inicial do  $H_2O_2$ ;  $[A]_t$  = concentração do  $H_2O_2$  no tempo  $t$ ;  $k_1$  e  $k_2$  constantes de velocidade de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Uma vez que a estabilidade e a reutilização do catalisador são parâmetros importantes, especialmente para aplicações industriais práticas, a estabilidade dos catalisadores foi investigada reutilizando os materiais em experimentos sucessivos, sob as mesmas condições de reação. Conforme mostrado na figura 10, o material  $BM_{-H^+/N_2}$  apresenta alta atividade na reação de decomposição do  $H_2O_2$  nos dez ciclos catalíticos aos quais foi submetido, com redução de atividade apenas no décimo ciclo. Ainda assim, observa-se que mais de 70% do  $H_2O_2$  foi decomposto em 180 min de reação no ciclo mencionado. Em contrapartida, BM apresentou uma perda de atividade gradual em cada ciclo catalítico, com atividade desprezível a partir do oitavo ciclo. O mesmo foi observado para  $BM_{-N_2}$ , com redução de atividade considerável já a partir do segundo ciclo. Baseado nestes resultados, pode-se inferir que o material  $BM_{-H^+/N_2}$  apresentou boa estabilidade na reação estudada, uma vez que manteve sua alta atividade até o nono ciclo.

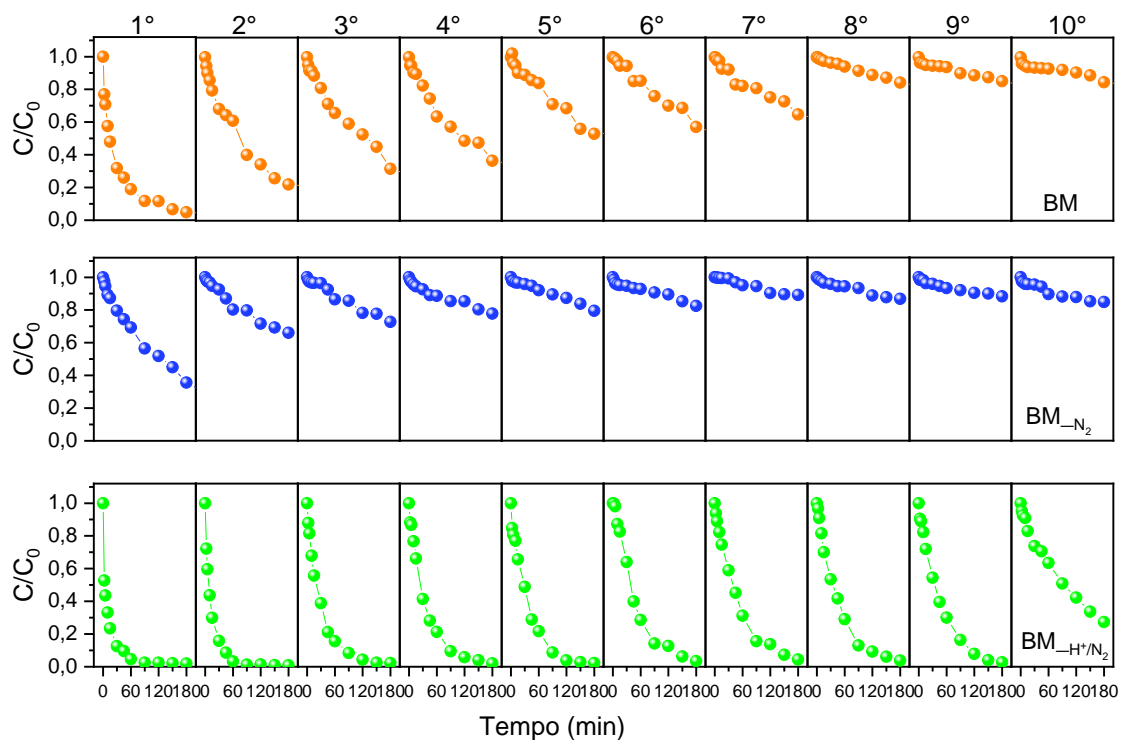


Figura 10 - Decomposição de  $H_2O_2$  em ciclos catalíticos consecutivos na presença dos catalisadores BM,  $BM_{-N_2}$  e  $BM_{-H^+/N_2}$ . Condições experimentais: 10 mg de catalisador, 0,1 mL de  $H_2O_2$  35%, 10 mL de água deionizada;  $T = 30^\circ C$ ; agitação mecânica.

## Conclusão

As caracterizações realizadas confirmaram as modificações na pasta eletrolítica (BM) após os tratamentos propostos. A atividade catalítica dos materiais, avaliada por meio da reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mostraram que o sólido precursor BM e o material tratado com ácido sulfúrico  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  apresentaram alta atividade na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com valores de degradação semelhantes ao final do primeiro ciclo. No entanto, enquanto o material BM levou 180 minutos para atingir quase 100% da degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  já havia alcançado a degradação máxima do oxidante em apenas 90 minutos de reação. Além disso,  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  manteve sua atividade por diversos ciclos catalíticos, apresentando perda de atividade apenas no décimo ciclo. Em contrapartida, observou-se uma perda gradativa de atividade para o material BM a cada ciclo catalítico, iniciada já no segundo ciclo. Os resultados observados para  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  foram atribuídas as modificações no sólido precursor após o tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A análise de distribuição de tamanho de poros obtidas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  indicaram um aumento na quantidade de mesoporos no material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  com relação aos outros materiais. Além disso, foi observado um aumento da área superficial específica BET para  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ . Houve também uma redução na cristalinidade do material tratado com ácido quando comparado com o material  $\text{BM}_{\text{N}_2}$ , obtido a partir do tratamento térmico. Todas as modificações observadas são favoráveis para a promoção da atividade catalítica. Desta forma, é correto afirmar que a modificação da pasta eletrolítica de pilhas desgastadas apresenta alto potencial para aplicações catalíticas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Mário César Guerreiro da Universidade Federal De Lavras (UFLA) e ao Dr. Aicheng Chen da Universidade de Guelph pela colaboração na análise dos dados de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X. À Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento de equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica e análises térmicas.

## Referências

- Ali, G.A., Yusoff, M.M., Shaaban, E.R., Chong, K.F., 2017. High performance  $\text{MnO}_2$  nanoflower supercapacitor electrode by electrochemical recycling of spent batteries. *Ceram. Int.* 43, 8440-8448.
- Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R., 2015.

QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. *J. Appl. Cryst.* 48, 598-603.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE, 2022. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2022**. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama/>.

Awoke, Y., Chebude, Y., Díaz, I, 2020. Controlling particle morphology and pore size in the synthesis of ordered mesoporous materials. *Molecules.* 25, 4909-4920.

Baldé, C. P., D'Angelo, E., Luda, V., Deubzer, O., Kuehr, R., 2022. Global Transboundary E-Waste Flows Monitor—2022. International Telecommunication Union: Bonn.

Belardi, G., Lavecchia, R., Medici, F., Piga, L., 2012. Thermal treatment for recovery of manganese and zinc from zinc-carbon and alkaline spent batteries. *Waste Manage.* 32, 1945-1951.

Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W., Gerson, A.R., Smart, R. S. C., 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257, 2717-2730.

Campos-Martin, J.M., Blanco-Brieva, G., Fierro, J.L., 2006. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6962-6984.

Charef, S.A., Affoune, A.M., Caballero, A., Cruz-Yusta, M., Morales, J., 2017. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. *Waste Manage.* 68, 518-526.

Chastain, J., King Jr, R.C., 1992. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 40, 221.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2008. Resolução nº 401/2008. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. Disponível em [http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=570](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=570).

Cychosz, K.A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., Thommes, M., 2017. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* 46, 389-414.

David, L., Thomas, B.R., 2001. Handbook of batteries. United state of America, New York. McGraw-hill companies Inc.

Diodati, S., Minelli, A., Dolcet, P., Gross, S., 2015. Transition Metal Manganites Prepared by a Green and Low-Temperature Wet Chemistry Route, Investigated by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 22, 1-20.

Dixini, P.V.M., Carvalho, B.B., Gonçalves, G.R., Pegoretti, V.C.B., Freitas, M. B. J. G., 2019. Sol-gel synthesis of manganese oxide supercapacitor from manganese recycled from spent Zn-MnO<sub>2</sub> batteries using organic acid as a leaching agent. *Ionics*, 25, 4381-4392.

Enders, A., Lehmann, J., 2012. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total

elemental analysis of biochar. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 43, 1042-1052.

Farzana, R., Rajarao, R., Hassan, K., Behera, P. R., Sahajwalla, V., 2018. Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. *J. Clean. Prod.* 196, 478-488.

Forti, V., Balde, C. P., Kuehr, R., Bel, G., 2020. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential.

Frazzoli, C., Ruggieri, F., Battistini, B., Orisakwe, O. E., Igbo, J. K., Bocca, B., 2022. E-WASTE threatens health: The scientific solution adopts the one health strategy. *Environ. Res.* 212, 113227.

Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., Nuss, P., Reck, B. K., 2015. Criticality of metals and metalloids. *PNAS* 112, 4257-4262.

Hassan, K., Hossain, R., Farzana, R., Sahajwalla, V., 2021. Microrecycled zinc oxide nanoparticles (ZnO NP) recovered from spent Zn–C batteries for VOC detection using ZnO sensor. *Anal. Chim. Acta* 1165, 338563.

Hu, X., Robles, A., Vikström, T., Väänänen, P., Zackrisson, M., Ye, G., 2021. A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *J. Hazard. Mater.* 411, 124928.

Jowitt, S.M., Mudd, G.M., Thompson, J.F., 2020. Future availability of non-renewable metal resources and the influence of environmental, social, and governance conflicts on metal production. *Commun. Earth Environ.* 1, 13.

Lyu, C., He, D., Mou, Z., Yang, X., 2019. Synergetic activation of peroxymonosulfate by MnO<sub>2</sub>-loaded β-FeOOH catalyst for enhanced degradation of organic pollutant in water. *Sci. Total Environ.* 693, 133589.

Min, X., Guo, M., Liu, L., Li, L., Gu, J. N., Liang, J., Chen C., Li K., Jia J., Sun, T., 2021. Synthesis of MnO<sub>2</sub> derived from spent lithium-ion batteries via advanced oxidation and its application in VOCs oxidation. *J. Hazard. Mater.* 406, 124743.

Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A., 2016. Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide. *Dalton Trans.* 45, 7385-7390.

Park, Y.K., Song, H., Kim, M.K., Jung, S.C., Jung, H.Y., Kim, S.C., 2021. Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. *J. Hazard. Mater.* 403, 123929.

Pham, A.L.T., Lee, C., Doyle, F.M., Sedlak, D.L., 2009. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8930-8935.

Rodrigues, F.T.E., Göttert, D., Pereira, L.J., Masetto, A.S.R., Chaves, D.A.A.V., Celso, A.A., Ferreira, D.S.É.C., 2018. Production of brown inorganic pigments with spinel structure using spent zinc-carbon batteries. *Process. Appl. Ceram.* 12, 319-325.

Shim, J., Kumar, M., Goswami, R., Mazumder, P., Oh, B.T., Shea, P.J., 2019. Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO<sub>2</sub> and activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 364, 419-428.

Tan, W., Ren, W., Wang, C., Fan, Y., Deng, B., Lin, H., Zhang, H., 2020. Peroxymonosulfate activated with waste battery-based Mn-Fe oxides for pollutant removal: Electron transfer mechanism, selective oxidation and LFER analysis. *Chem. Eng. J.* 394, 124864.

Tang, Q., Shi, Y., Ding, Z., Wu, T., Wu, J., Mattick, V., Yuan Q., Yu H., Huang, K., 2020. Three-dimensional hierarchical graphene and CNT-coated spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a high-stability anode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 338, 135853.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051-1069.

Ye, Z., Giraudon, J. M., Nuns, N., Simon, P., De Geyter, N., Morent, R., Lamonier, J.F., 2018. Influence of the preparation method on the activity of copper-manganese oxides for toluene total oxidation. *Appl. Catal. B: Environ.* 223, 154-166.

## APÊNDICE A: DADOS SUPLEMENTARES

### CATALISADORES PREPARADOS A PARTIR DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS: ALTA ATIVIDADE E ESTABILIDADE NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Aline Aparecida Caetano<sup>a</sup>, Pricila Maria Batista Chagas<sup>a</sup>, Juliana Arriel Torres<sup>b</sup>, Júlio C. S. Terra<sup>c</sup>, Iara Do Rosário Guimarães<sup>a\*</sup>

Tabela S1 - Análise elementar da pasta eletrolítica (BM).

Elemento	Massa (mg L <sup>-1</sup> )	Massa (%)
Mn	3.305,4	33,05
Zn	1.734,4	17,34
Fe	78,865	0,7887
Al	55,003	0,55
K	50,669	0,5067
S	16,526	0,1653
Mg	5,855	0,0586
P	3,927	0,0393
Ca	3,641	0,0364
Cu	1,526	0,0153
Cd	0	0
Pb	<LQ*	-
Hg	<LD <sup>#</sup>	

<sup>a</sup> Laboratório de Catálise Ambiental e Novos Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal De Lavras, CEP 37200-900, Lavras, MG, Brasil.

<sup>b</sup> Laboratório de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, CEP 13561-206, São Carlos, Brasil.

<sup>c</sup> McGill Univ, Ctr Green Chem & Catalysis, Dept Chem, 801 Sherbrooke St West, Montreal, PQ H3A 0B8, Canada.

\* Autora correspondente. Telefone: +(55) 35 38291626; e-mail: [iaraguimaraes@ufla.br](mailto:iaraguimaraes@ufla.br)



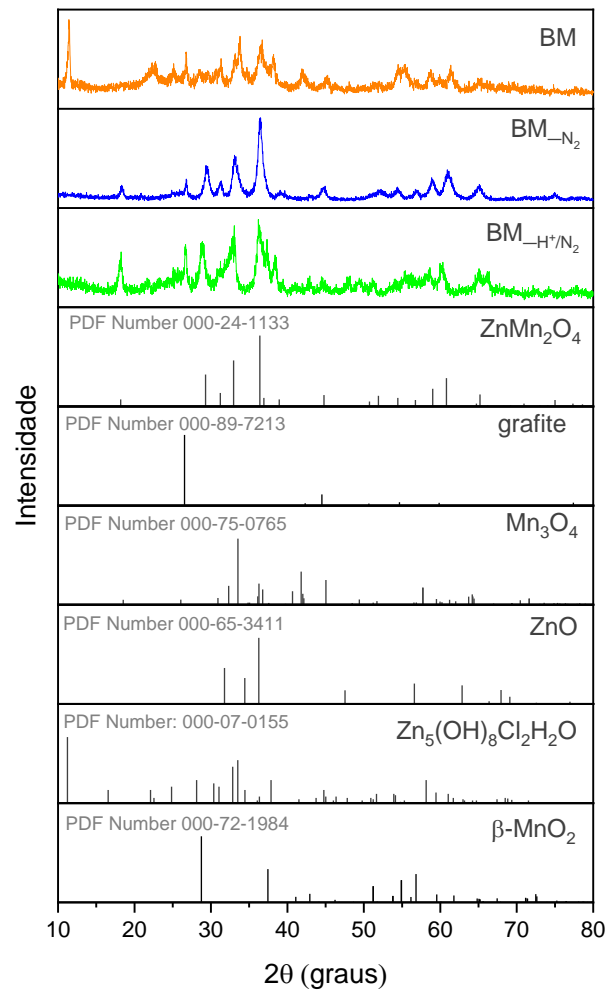


Figura S1 - Difratomogramas de raios-x dos materiais BM, BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> e cartas de referências das fases cristalinas.

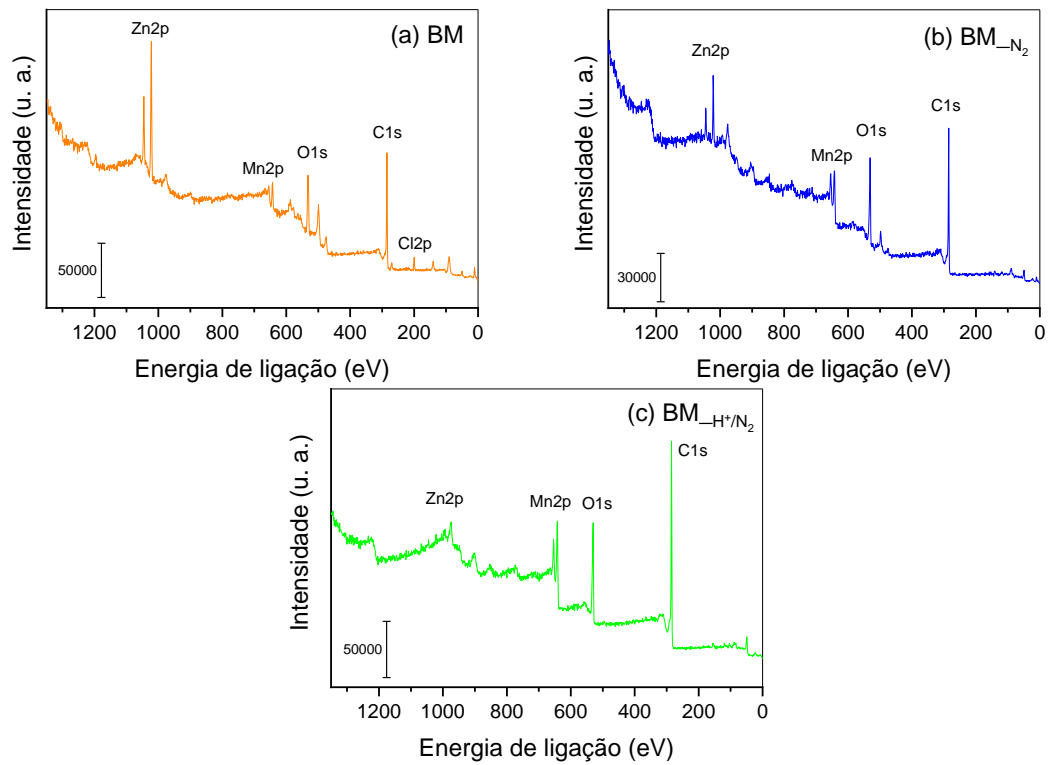


Figura S2 - (a-c) Espectros XPS dos materiais BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>.

Tabela S2 - Análise elementar do sobrenadante.

Material	Mn (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )	Fe (mg L <sup>-1</sup> )
BM	15,7	10,4	LQ
BM <sub>N<sub>2</sub></sub>	1,04	0,529	LQ
BM <sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>	0,37	0,130	LQ

\*LQ - menor que o limite de quantificação do método.

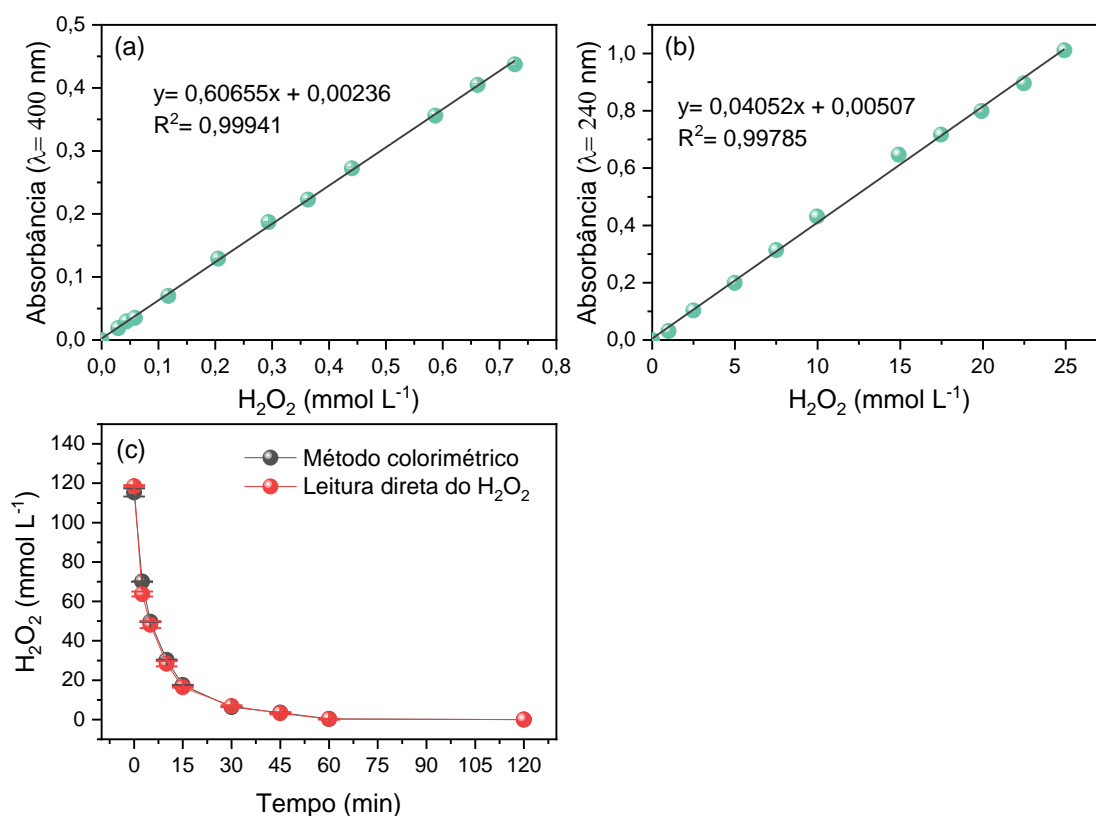


Figura S3 - Curva analíticas do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (a) Método colorimétrico com sulfato de titânio; (b) Leitura direta da absorbância do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e (c) Decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monitorada por método colorimétrico ( $\lambda=400$  nm) e leitura direta da absorbância do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\lambda=240$  nm). Condições experimentais: 10 mg do catalisador BM<sub>H</sub><sup>+/N<sub>2</sub></sup>, 0,1 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%, 10 mL de água deionizada; T= 30°C; agitação mecânica.

#### Texto S1 - Método colorimétrico para determinação de peróxido de hidrogênio

O método colorimétrico utilizado para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio é baseado na reação entre o peróxido de hidrogênio e o reagente sulfato de titânio, que resulta na formação de ácido pertitânico, responsável pela cor amarela observada na reação. A concentração do peróxido de hidrogênio pode ser determinada pela medida da intensidade da cor amarela produzida. A equação química para esta reação pode ser escrita como:



O reagente sulfato de titânio foi preparado por tratamento de 1 g de dióxido de titânio anidro em 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 150 °C por 19 h em manta aquecedora. Após resfriada a solução foi diluída (4 partes em volume) com água deionizada e filtrada com papel filtro. Após as diluições necessárias, foi adicionado 1 volume do reagente sulfato de titânio para 10 volumes

de amostra<sup>1</sup>. As leituras das absorvâncias foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-visível da marca Shimadzu (UV-1601 PC) em  $\lambda=400$  nm. A concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi calculada por meio da curva analítica (Apêndice D).

As concentrações residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foram determinadas de maneira direta por monitoramento da diminuição da absorvância em  $\lambda=240$  nm em um espectrofotômetro de UV-visível e comparadas com as concentrações encontradas empregando o método colorimétrico com sulfato de titânio. A diminuição da absorvância em  $\lambda=240$  nm corresponde à diminuição da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Lambert-Beer). Os experimentos foram realizados em triplicata e a concentração média de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinada em ambos os métodos estão expostos na Tabela S3.

Tabela S3 - Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinadas por leitura direta da absorvância do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em  $\lambda=240$  nm e por método colorimétrico com leitura em  $\lambda=400$  nm. Condições experimentais: 10 mg de BM<sub>H</sub><sup>+</sup>/N<sub>2</sub>, 0,1 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%, 10 mL de água deionizada; T= 30°C; agitação mecânica.

Tempo (min)	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> ) ± Desvio padrão	
	Método colorimétrico	Absorvância H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	( $\lambda=400$ nm)	( $\lambda=240$ nm)
0	115,3 ± 2,069	118,6 ± 0,4760
2,5	70,04 ± 0,15	63,77 ± 1,259
5	49,64 ± 0,20	48,17 ± 1,735
10	30,27 ± 0,20	28,33 ± 1,335
15	17,59 ± 0,08	16,39 ± 0,1710
30	6,342 ± 0,05	6,861 ± 0,4524
45	3,588 ± 0,01	3,159 ± 0,4524
60	0,3229 ± 0,02	0,2468 ± 0,2262
120	0,0049 ± 0	0

<sup>1</sup> Eisenberg, G., 1943. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 327-328.

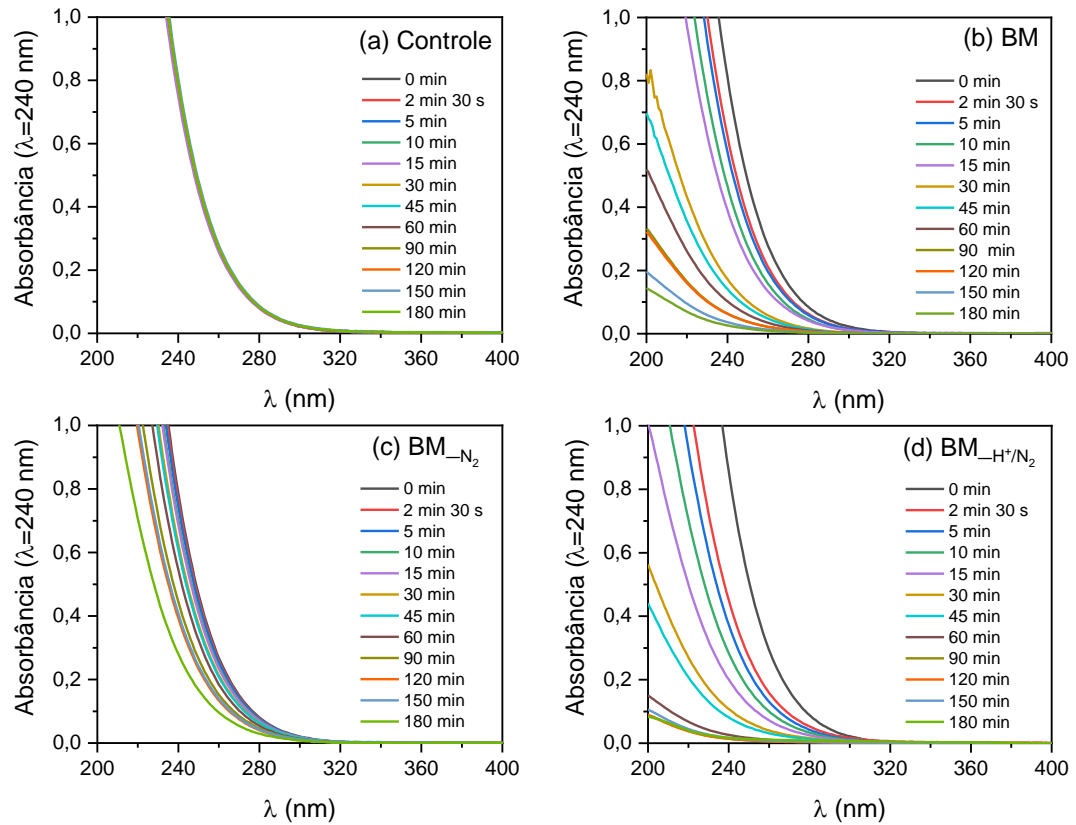


Figura S4 - Espectro de absorção UV do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (a) Controle; (b) BM; (c) BM<sub>-N<sub>2</sub></sub>; (d) BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>. Controle: 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; (d-e) 10 mg de catalisador, 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%.; T= 30°C; agitação mecânica.

Artigo a ser submetido à revista Journal of Hazardous Materials

## ARTIGO 2 - RESÍDUOS DE PILHAS MODIFICADOS EMPREGADOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE MOLÉCULA MODELO: ADITIVOS ORGÂNICOS COMO ESTRATÉGIA PARA MAXIMIZAÇÃO DE PROCESSO TIPO FENTON

Aline Aparecida Caetano<sup>a</sup>, Pricila Maria Batista Chagas<sup>a</sup>, Pedro Henrique Souza Cesar<sup>a</sup>, Iara Do Rosário Guimarães<sup>a\*</sup>

### Resumo

Catalisadores a base de óxidos de manganês, sintetizados a partir do tratamento de resíduos de pilhas, foram empregados em processos tipo Fenton para a oxidação de contaminante orgânico. Para isso, foi utilizado o corante azul de metileno (AM) como molécula modelo. Os materiais foram obtidos por meio do tratamento térmico (BM<sub>N<sub>2</sub></sub>) e ativação ácida (BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>) da pasta eletrolítica (BM) de pilhas. Diferentes parâmetros como massa do catalisador, concentração do corante e concentração do oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram avaliadas. Após a otimização das condições experimentais os melhores resultados foram alcançados empregando concentração do corante igual a 50 mg L<sup>-1</sup>, concentração de catalisador de 1 g L<sup>-1</sup> e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 57,8 mmol L<sup>-1</sup>. Em 120 min de reação valores de 38%, 46% e 39% de descoloração do AM foram obtidos na presença de BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, respectivamente. Posteriormente, a toxicidade dos produtos de degradação foi analisada utilizando nematóides *Panagrellus redivivus* como organismo modelo. Os resultados mostraram que o sobrenadante da reação realizada com a pasta eletrolítica pré-tratada (BM), sem tratamento adicional, foi mais tóxico a *Panagrellus redivivus*. Com o objetivo de aprimoramento da reação tipo Fenton diferentes redutores (hidroquinona (HQ), ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC) e ácido fórmico (AF)) foram adicionados ao meio reacional na presença dos catalisadores sintetizados. A HQ apresentou excelente atividade promotora, atuando como um cocatalisador na reação de oxidação do AM elevando os valores iniciais de degradação na presença dos materiais BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>

---

<sup>a</sup>Laboratório de Catálise e Novos Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras (UFLA). CEP 37200-900, Lavras, MG, Brasil.

\*Autora correspondente. Telefone: +(55) 35 38291626; e-mail: [iaraguimaraes@ufla.br](mailto:iaraguimaraes@ufla.br)

para 72%, 81% e 75%, respectivamente. Assim como, o ácido fórmico adicionado na proporção  $H_2O_2/AF=1$ , com resultados de degradação do AM de 88,6%, 86,8% e 92,2% empregando os catalisadores BM,  $BM_{N_2}$  e  $BM_{H^+/N_2}$ , respectivamente.

**Palavras-chave:** Resíduos de pilhas zinco-carbono; Ativação ácida; Tratamento térmico; cocatalisadores; moléculas orgânicas; azul de metileno.

## 1. Introdução

O aumento da poluição hídrica causado por diversos setores industriais tem motivado o desenvolvimento de tecnologias de monitoramento e tratamento de efluentes. Dentre as tecnologias disponíveis, os processos oxidativos avançados (POAs) figuram como alternativas poderosas na remediação ambiental, uma vez que são capazes de degradar contaminantes orgânicos persistentes e recalcitrantes em produtos menos tóxicos, como dióxido de carbono, íons minerais e água. Os POAs se baseiam na produção *in situ* de espécies reativas de oxigênio que podem reagir de forma não seletiva com uma gama de compostos orgânicos, podendo degradar até mesmo compostos altamente recalcitrantes devido ao seu alto poder oxidante (por exemplo,  $E_{OH^\bullet} = 2,8$  V, EPH) (DHAKSHINAMOORTHY et al., 2012). Os radicais são gerados por meio de reações envolvendo agentes oxidantes, tais como  $O_3$ ,  $H_2O_2$  e  $S_2O_8^{2-}$ , na presença ou ausência de radiação ultravioleta (UV), em conjunto com um catalisador ou semicondutor (PENG et al. 2023; ZHUANG et al., 2020; DONG et al., 2020; TANG et al. 2023; HU; LIM; HU, 2023).

O processo Fenton é o POA mais difundido, com larga aplicação na degradação de poluentes orgânicos em processos de descontaminação ambiental por empregar condições experimentais brandas (CHEN et al., 2020; PAN et al., 2020; RODRÍGUEZ et al., 2020; XIAO; WANG; LIU, 2020). No sistema tradicional homogêneo, soluções aquosas de Fe(II) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) são empregados para produzir o oxidante reativo. Entretanto, apesar da eficácia, o sistema Fenton homogêneo apresenta algumas limitações, principalmente relacionadas à estreita faixa de pH de trabalho e à produção de lama de ferro indesejada, que requer posterior tratamento e disposição. Para superar essas limitações, a fase metálica pode ser suportada em uma matriz porosa sólida atuando como catalisador em um processo heterogêneo. Além disso, tem sido amplamente estudado a exploração e desenvolvimento de novos catalisadores à base de metais diversos, com o objetivo de aprimorar a eficiência dos processos oxidativos avançados na remediação ambiental. Para isso, o novo catalisador deve exibir atividade considerável na geração de radicais a partir de  $H_2O_2$  e ser economicamente viável. Desse modo, assim como o ferro, o elemento empregado deve apresentar algumas

características adequadas, como: (i) elevada abundância; (ii) compatibilidade ambiental e baixa toxicidade; (iii) baixo custo comercial, com ampla oferta de catalisadores (BOKARE et al. 2014). O manganês é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre e assim como o ferro, constitui uma alternativa barata e amplamente disponível para ser empregado como catalisador nas reações tipo Fenton. Além disso, óxidos de manganês possuem alta atividade na ativação de  $H_2O_2$ .

Diante do exposto, neste trabalho foi proposto o reaproveitamento de resíduos de pilhas zinco-carbono para a síntese de catalisadores à base de manganês para serem empregados em processos tipo Fenton. A utilização deste resíduo como matéria-prima secundária se mostra pertinente devido ao enorme volume de refugo de pilhas gerado mundialmente. A pasta eletrolítica de pilhas é composta pelo cátodo, rico em óxido de manganês, ânodo (ZnO), eletrólito ( $ZnCl_2$  e  $NH_4Cl$ ) e grafite. Dessa maneira, foram realizados tratamentos simples para ativação do resíduo sólido para aplicação na reação de degradação do azul de metileno. Concomitantemente, a atividade catalítica dos materiais foi avaliada na presença de diferentes moléculas orgânicas como ácido ascórbico, ácido fórmico, ácido cítrico e hidroquinona. Essas espécies foram empregadas com o objetivo de potencializar a degradação Fenton, uma vez que podem atuar como agentes redutores, facilitando a geração de espécies oxidativas no meio reacional.

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1 Reagentes**

A pasta eletrolítica utilizada como material precursor na preparação dos catalisadores foi obtida a partir do desmantelamento manual de pilhas de zinco-carbono de diferentes marcas e tamanhos (AA e C)\*. Azul de metileno, hidroquinona, ácido cítrico, ácido fórmico e ácido ascórbico L (+) foram adquiridos da Vetec Química Fina LTDA (Brasil). A solução de peróxido de hidrogênio 35% (Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA, Brasil) foi padronizada por titulação com permanganato de potássio (Synth). Todos os reagentes utilizados apresentavam grau analítico.

### **2.2 Preparação dos catalisadores e análise elementar**

A figura 1 expõe as principais etapas do tratamento da pasta eletrolítica de pilhas para obtenção dos catalisadores. Os tratamentos detalhados podem ser consultados em Caetano et

---

\* AA: 14.5 de diâmetro e 50.5 mm de altura; C: 26.2 de diâmetro e 50.0 mm de altura.



al. (2023)\*\*. Os materiais preparados foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-x utilizando um espectrômetro portátil (pXRF) da Bruker, modelo S1 TITAN. As amostras foram escaneadas por 60 segundos, em triplicata, com pequena variação da área avaliada por movimentação das amostras.

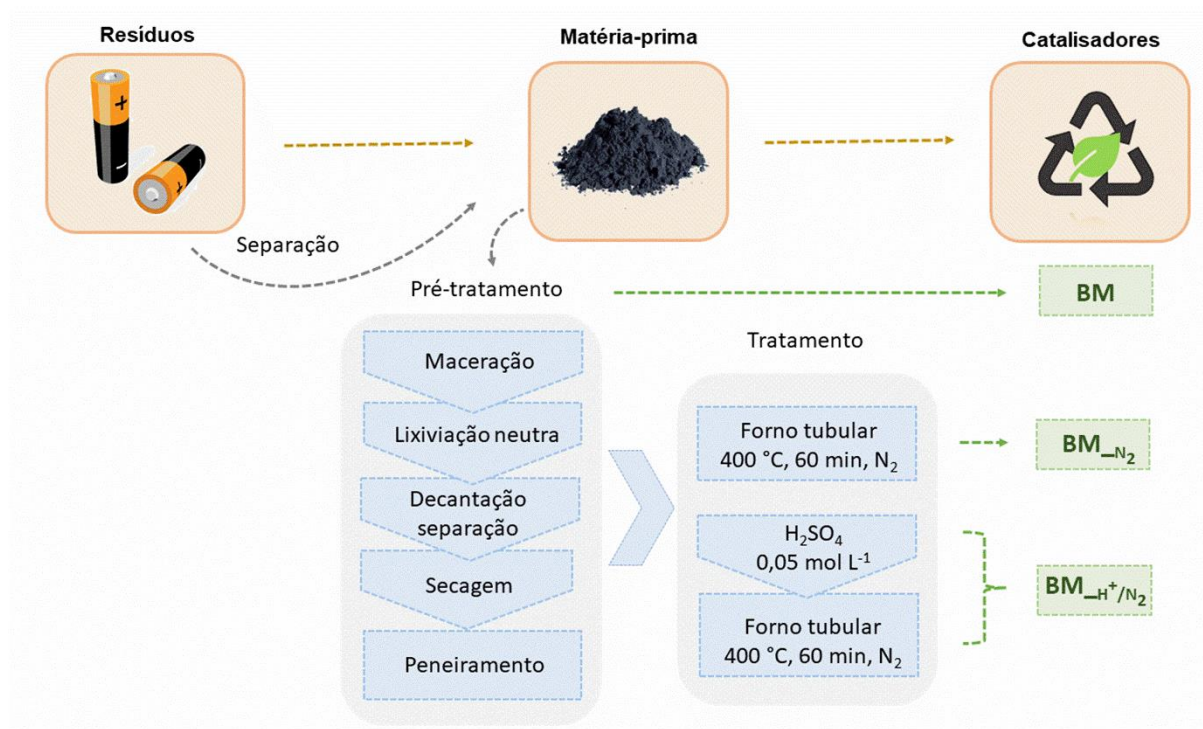


Figura 1- Organograma dos tratamentos realizados na pasta eletrolítica de pilhas esgotadas zinco-carbono.

## 2.3 Testes catalíticos

### 2.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

A decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi avaliada empregando 10 mg dos materiais, 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%. A reação foi conduzida em banho termostático a 40 °C sob agitação.

### 2.3.2 Degradação do azul de metileno (AM)

A pasta eletrolítica pré-tratada (BM) e os materiais  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  foram avaliados como catalisadores da reação de degradação do AM. Os estudos foram conduzidos variando a

\*\*CAETANO, A.A., CHAGAS P.M.B, CESAR, P.H.S., GUIMARÃES, I.R., (2023). Catalisadores preparados a partir de pasta eletrolítica de pilhas: alta atividade e estabilidade na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio.

massa de catalisador (20-40 mg), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (28,9-116 mmolL<sup>-1</sup>) e concentração do corante (50-100 mgL<sup>-1</sup>). Durante os estudos dois parâmetros foram mantidos fixos, variando apenas o terceiro (Tabela 1). Os experimentos foram conduzidos em banho termostático a 40 °C, com agitação constante. Alíquotas foram retiradas nos tempos pré-determinados e a degradação do AM monitorada por espectroscopia de UV-visível ( $\lambda = 665$  nm) em um equipamento Shimadzu-UV-1601 PC. A concentração residual do corante no meio foi calculada a partir da curva analítica do AM (Figura S1, apêndice A).

Tabela 1 - Variação das condições experimentais na degradação do azul de metileno.

<b>Concentração do catalisador (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de AM (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmol L<sup>-1</sup>)</b>
0,5	50	57,9
1,0	50	57,9
1,0	50	28,9
1,0	50	57,9
1,0	50	115
1,0	50	57,9
1,0	100	57,9


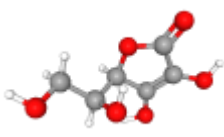
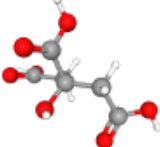
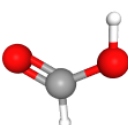
### 2.3.3 Testes com moléculas orgânicas

Foram conduzidos testes de degradação do AM na presença de diferentes compostos orgânicos, utilizando as condições experimentais otimizadas descritas na seção 2.3.2. As soluções concentradas dos compostos orgânicos - ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico e hidroquinona - foram preparadas em água ultrapura no dia do experimento e volumes adequados foram adicionados ao meio reacional, de modo que a concentração inicial correspondesse às concentrações expostas na Tabela 2 (CERQUEIRA et al. 2023)<sup>\*\*\*</sup>. Os frascos de reação foram mantidos em agitação constante a 40 °C.

<sup>\*\*\*</sup>CERQUEIRA, G.H.C., CHAGAS, P.M.B., GUIMARÃES, I.R. (2023). Akaganeita dopada: reação fenton potencializada por compostos orgânicos.

Adicionalmente, foram realizados testes de adição gradual do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional com o objetivo de avaliar sua influência na descoloração do AM. Os detalhes experimentais estão descritos na tabela S1, apêndice A.

Tabela 2- Relação concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/composto orgânico e suas respectivas estruturas.

Composto Orgânico	Estrutura química*	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	Composto Orgânico (mmol L <sup>-1</sup> )	Relação [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[C.Org]
Hidroquinona		57,9	16,5	3,5
		57,9	1,65	35
		57,9	0,165	350
		57,9	0,016	3500
Ácido ascórbico		57,9	16,5	3,5
		57,9	1,65	35
		57,9	0,165	350
		57,9	0,016	3500
Ácido Cítrico		57,9	16,5	3,5
		57,9	1,65	35
		57,9	0,165	350
		57,9	0,016	3500
Ácido fórmico		57,9	57,9	1
		57,9	16,5	3,5
		57,9	1,65	35
		57,9	0,165	350
		57,9	0,016	3500

\*As esferas vermelhas, cinzas e brancas representam os elementos oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente. Fonte: PubChem.

## 2.4 Teste de toxicidade

A toxicidade dos produtos de degradação do AM na presença dos catalisadores BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> foi avaliada quanto à viabilidade de nematóides de vida livre *Panagrellus redivivus*. Os nematóides foram cultivados em flocos de aveia umedecidos com água deionizada em ambiente escuro a 25°C. Para a separação dos nematóides do meio, algumas gotas (~2 a 3 gotas) de solução salina fosfato (PBS) foram dispensadas e a solução resultante foi coletada com uma pipeta Pasteur. Em seguida, os nematóides foram transferidos para um béquer e adicionada mais solução de PBS até que a concentração de 20 nematóides por 10 µL fosse atingida. Uma vez que a concentração desejada foi alcançada, 10 µL de solução de nematóides foram transferidos para tubos tampados de 50 µL. As amostras foram preparadas em sextuplicatas e cada tubo recebeu 10 µL da solução controle (água deionizada; AM 50 mg L<sup>-1</sup>; AM + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou sobrenadante da reação de degradação do AM empregando os

catalisadores BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, sendo mantidos em contato com a solução de nematóides por 24 horas. As amostras foram armazenadas no escuro a uma temperatura constante de 27°C, e após o período de incubação, a porcentagem de *Panagrellus redivivus* viável em cada amostra foi determinada usando um microscópio óptico, seguindo o método descrito por Sufiate et al. (2017). As porcentagens obtidas foram analisadas por meio de análise de variância (ANOVA), considerando um nível de significância de  $p > 0,05$ . A relação entre as médias foi estabelecida pelo teste de Tukey a um nível de 1% de probabilidade.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Caracterizações

Cerca de 519 g de pasta eletrolítica foi obtida a partir do desmantelamento de 41 pilhas de zinco-carbono. A análise elementar da pasta eletrolítica pré-tratada (BM), sólido precursor utilizado na preparação dos outros materiais, revelou a presença de manganês e zinco como metais majoritários, além de outros elementos considerados impurezas (Tabela S2, apêndice A). Os resultados da análise semi-quantitativa pXRF dos materiais preparados, mostrado na figura 2, expõe uma alteração na constituição química dos metais majoritários, principalmente em relação aos elementos Mn e Zn. A matéria-prima pré-tratada (BM) utilizada na preparação dos materiais apresentou uma quantidade relativa maior de zinco em comparação com BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, e uma quantidade menor de Mn em relação aos mesmos materiais. As modificações referentes a esses elementos são mais significativas quando se compara o sólido precursor BM com o material obtido após o tratamento com ácido BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>. Esses resultados podem ser atribuídos à lixiviação do zinco após o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, devido à formação de sulfato de zinco solúvel em água, que pode ser removido durante a lavagem do material, como mostrado na equação 1 (CHAREF et al. 2017). Portanto, a lixiviação do zinco leva à sua redução no material final BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>.



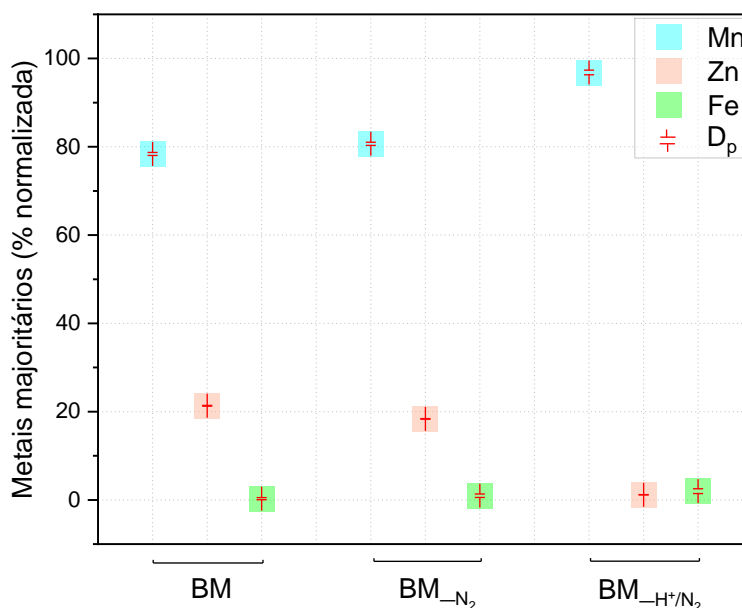


Figura 2- Determinação dos metais majoritários nos catalisadores por análise semi-quantitativa pXRF.

### 3.2 Degradação do azul de metileno

O azul de metileno foi selecionado como molécula modelo para os estudos de oxidação por apresentar algumas vantagens como: elevada solubilidade em água, fácil monitoramento por espectroscopia UV-vis e comportamento similar a corantes têxteis - importante classe de contaminantes orgânicos (HOSSAIN; SARKER; KHAM, 2018).

Após análise dos resultados apresentados na figura 3, foi verificado que os materiais estudados apresentaram atividade moderada na oxidação da molécula modelo. A descoloração do AM ocorreu de forma intensa nos 30 primeiros minutos de reação e, em seguida, manteve-se praticamente constante durante os 90 minutos seguintes. Para as três variáveis estudadas – massa de catalisador, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração de AM - não houve uma diferença significativa na descoloração do AM ao final dos 120 min de reação. No entanto, ao variar esses parâmetros experimentais, há um ganho cinético, especialmente nos minutos iniciais da reação. Desta maneira, optou-se por prosseguir com os testes de oxidação do AM empregando concentração de catalisador de 1,0 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 57,9 mmol L<sup>-1</sup> e [AM]=50 mg L<sup>-1</sup>, conforme apresentado na figura 4.

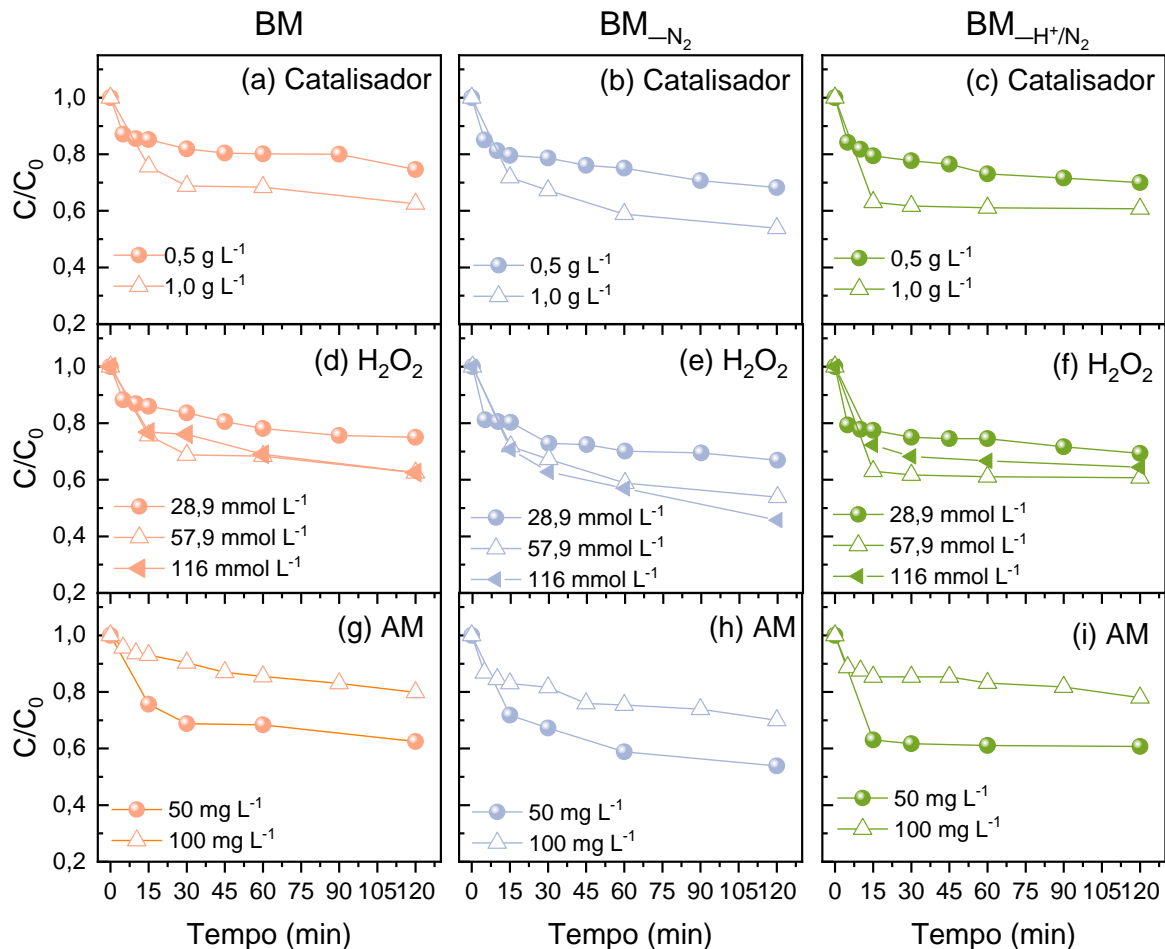


Figura 3 - (a-i) Cinética de degradação do AM variando as concentrações do catalisador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e AM. Condições experimentais: 38 mL de AM (50 ou 100  $\text{mg L}^{-1}$ ); 20 ou 40 mg de catalisador; 0,1 ou 0,2 ou 0,4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%;  $T = 40^\circ\text{C}$ ; agitação mecânica.

Em posse das condições otimizadas (Figura 4), observa-se uma descoloração do AM próxima a 38% na presença da pasta eletrolítica (BM). Entre os materiais tratados, o  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  foi o que apresentou o melhor resultado, com 46% de descoloração do AM após 120 minutos de reação. Por sua vez, o material  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  apresentou atividade semelhante ao BM, de cerca de 39%. Vale ressaltar que a reação na ausência de catalisador, utilizando apenas o oxidante, não apresentou valores significativos de descoloração do AM, como pode ser observado na curva de controle da figura 4. Além disso, os ensaios de adsorção do AM na presença dos materiais também não apresentaram uma remoção significativa do corante (Figura S2, apêndice A).

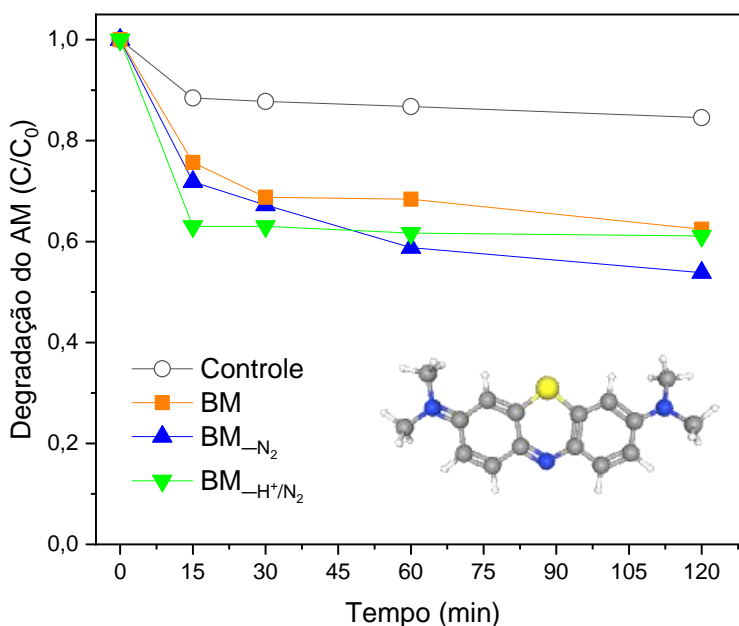


Figura 4 - Cinética de degradação do corante AM na presença de 40 mg de catalisador; 38 mL de AM 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; T= 40°C; agitação mecânica; pH= 6,5. Controle: 38 mL de AM 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%. Molécula do AM (PubChem).

A toxicidade dos sobrenadantes da degradação catalítica do AM foi avaliada por meio da viabilidade de nematóides *P. redivivus*. A viabilidade refere-se à capacidade dos nematóides de sobreviver e se reproduzir em determinadas condições. Se os nematóides expostos a uma substância ou condição apresentarem baixa viabilidade, isso pode indicar que a substância é tóxica para esses organismos vivos. Os resultados mostrados na figura 5(a) claramente indicam que, na concentração estudada, o AM não é tóxico para os nematóides, visto que se equipara estatisticamente ao controle negativo (água deionizada). Entretanto, a mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com AM e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isoladamente demonstraram toxicidade para esses organismos. Embora não tenha havido um aumento significativo na capacidade de descoloração do AM pelos materiais tratados (BM<sub>N₂</sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N₂</sub>) em comparação com o sólido sem tratamento (BM), a análise de toxicidade revela que os produtos de degradação do azul de metileno utilizando BM como catalisador são mais tóxicos do que aqueles produzidos na presença de BM<sub>N₂</sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N₂</sub>, com viabilidade inferior a 50%. Duas hipóteses podem ser inferidas com relação aos resultados de toxicidade: (i) a oxidação do AM empregando os três materiais ocorre por processos distintos, resultando na formação de produtos de degradação com níveis de toxicidade diferentes; (ii) a toxicidade dos sobrenadantes pode ser atribuída a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, proveniente da oxidação incompleta do AM. Contudo, os resultados de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na figura 5(b) mostram que no tempo da reação de 120 min, praticamente todo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> já havia sido decomposto na presença de BM. De modo semelhante, BM<sub>N₂</sub> apresentou baixa atividade na reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

o que deveria inferir em maior concentração do oxidante no meio reacional e menor viabilidade dos nematoides, entretanto, este resultado não foi observado. Desta maneira, é seguro assumir que a degradação do AM, catalisada por BM, BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub>, ocorre por mecanismos distintos, o que é corroborado pelos resultados de toxicidade.

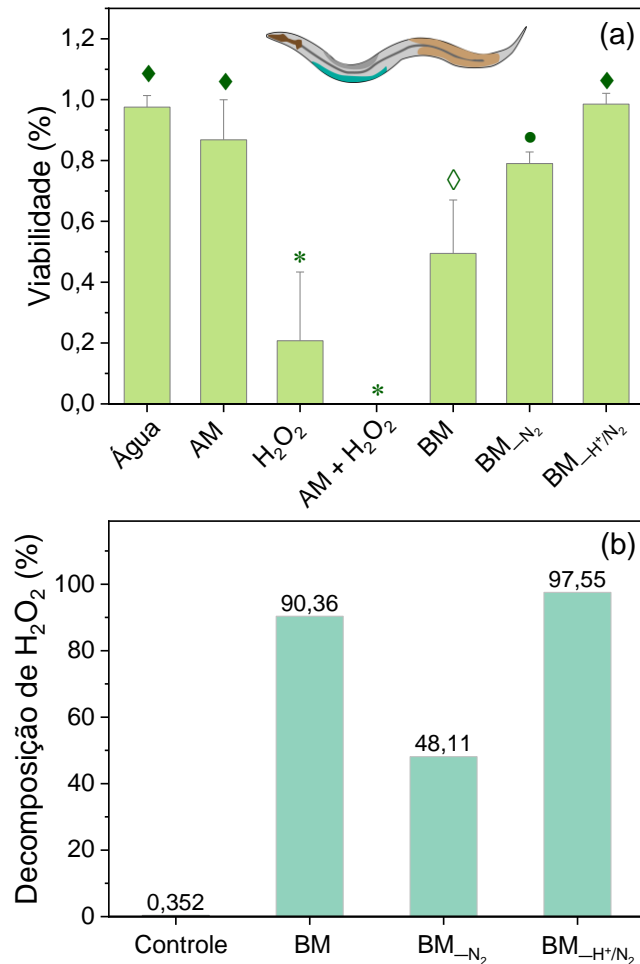


Figura 5 - (a) Análise de toxicidade do sobrenadante da degradação catalítica do AM na viabilidade de nematoides *P. redivivus*. As barras com os mesmos símbolos são estatisticamente equivalentes.

Foram realizados testes de adição gradual do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional devido à grande formação de bolhas após a adição do oxidante. A formação de bolhas pode estar relacionada com a produção e desprendimento de gás O<sub>2</sub> durante o processo de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e é um indicativo do progresso da reação. No entanto, é importante notar que a reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser governada por um mecanismo radicalar. A alta geração de radicais no início da reação pode resultar em uma diminuição da eficiência do processo de degradação do AM, devido à possível recombinação entre os radicais. Nesse caso, a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em intervalos controlados beneficiaria o processo de degradação, uma vez que a geração



de radicais ocorreria de maneira gradual, facilitando a sua reação com o composto alvo. No entanto, não foi relatado diferença na quantidade final de corante degradado, conforme mostrado na figura S3 (Apêndice A), apenas um aumento na velocidade de reação nos 120 minutos iniciais. Coincidentemente, a velocidade mais rápida de degradação do corante foi obtida quando os 400  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram adicionados diretamente no início da reação, no minuto zero, em comparação com os outros três estudos realizados.

### 3.2 Testes catalíticos na presença de aditivos orgânicos

Uma alternativa para potencializar a atividade de catalisadores consiste na adição de redutores que atuam como espécies promotoras da atividade catalítica, como alguns tipos de compostos orgânicos. Estas substâncias não apresentam por si só atividade catalítica, mas na presença de um catalisador, podem melhorar a atividade catalítica atuando no ciclo redox.

A figura 6 apresenta os resultados de degradação do AM catalisada por BM,  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  em presença de diferentes compostos orgânicos, exibidos em gráficos de barras. Os mesmos resultados podem ser visualizados nas figuras S4-S7 (Apêndice A), que apresentam o decaimento da concentração do AM em função do tempo. Inicialmente, verifica-se que a adição de ácido fórmico (AF) e ácido cítrico (AC) não apresentou efeito significativo na degradação do AM em comparação com a reação catalisada por BM,  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ , sem a presença desses compostos orgânicos. Esses resultados foram observados em todas as proporções  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Orgânico}]$ . Em algumas delas, a adição de AF e AC resultou uma diminuição, ainda que discreta, na degradação do AM. Tais resultados podem estar dentro da margem de erro experimental ou indicar um efeito inibitório dessas espécies, as quais podem competir com o composto alvo pelos radicais presentes no meio reacional.

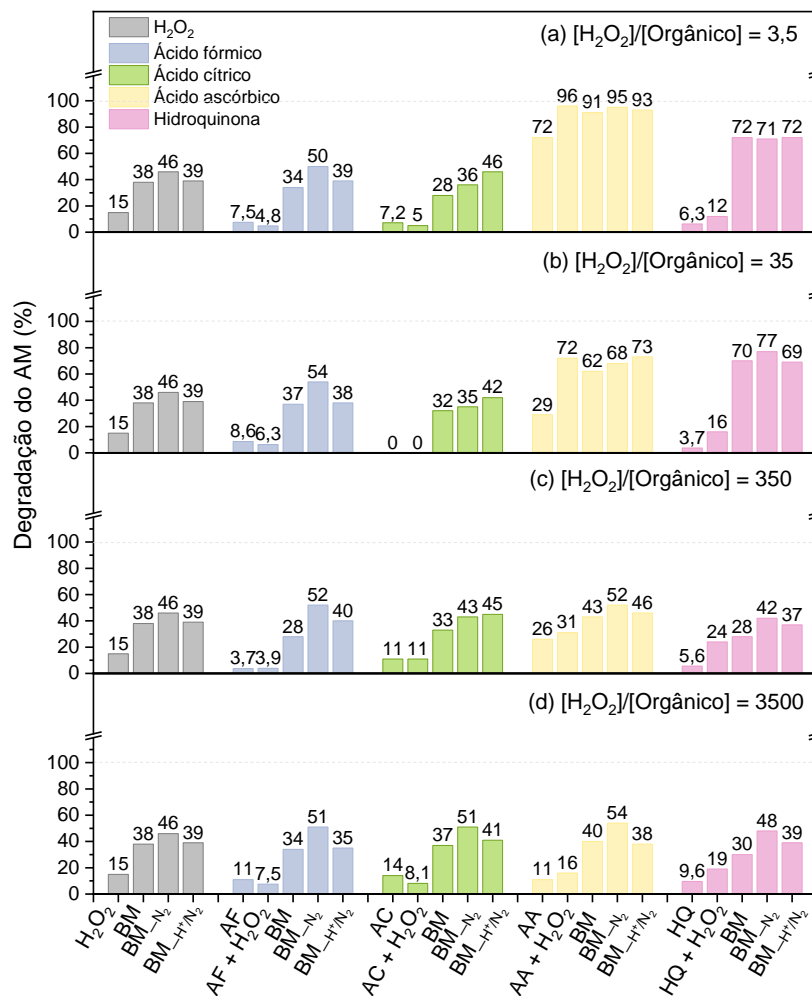


Figura 6 - Degradação do azul de metileno (AM) empregando aditivos orgânicos em diferentes proporções  $[H_2O_2]/[orgânico]$ . Condições experimentais: solução de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ mL}$  de  $H_2O_2$  35%;  $40 \text{ mg}$  de materiais. Agitação em banho termostático a  $40^\circ\text{C}$  por  $120 \text{ min}$ .

Em contrapartida, a adição de ácido ascórbico e hidroquinona proporcionou melhores resultados de oxidação do AM. A adição de ácido ascórbico ao meio reacional promoveu, nas proporções de  $[H_2O_2]/[orgânico]$  de 3,5 e 35, um aumento considerável na degradação do corante. Entretanto, é importante notar que o AA, por si só, já possui a capacidade de degradar o AM, como pode ser observado pelos resultados dos controles, em especial na figura 6(a), na qual o AA sozinho oxidou 72% do corante. Ainda na figura 6(a), observa-se que a combinação do AA com  $H_2O_2$  resultou em um aumento da degradação do AM para 96%. Nesse caso, os catalisadores não parecem ter um papel significativo nos resultados, já que sua presença resultou em uma oxidação menor do AM. Conforme a proporção  $[H_2O_2]/[orgânico]$  aumenta e por consequência a concentração de AA diminui no meio reacional, a atividade do AA começa a se tornar mais discreta, até que na figura 6(d) o efeito do AA não é mais observado e os resultados se equiparam àqueles obtidos apenas na presença dos catalisadores e do oxidante.

Diferentemente do ácido ascórbico, a hidroquinona apresentou bons resultados, uma vez que seu controle não mostrou atividade significativa na reação de degradação do AM, quando comparado aos resultados na presença dos catalisadores. As figuras 6(a) e 6(b) deixam evidente a atividade dos catalisadores, já que os controles com HQ e HQ + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram atividades insignificantes na degradação do AM. O melhor resultado é observado para a proporção [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[orgânico]=35, em que a presença da HQ elevou a degradação do AM catalisada pelos materiais BM, BM<sub>-N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> para 72%, 81% e 75%, respectivamente.

A combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácidos orgânicos tem sido amplamente investigada, principalmente em sistemas tipo Fenton. Os resultados desses estudos têm demonstrado que a atividade dos compostos orgânicos na reação redox é influenciada pela sua concentração e/ou pela relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/composto orgânico. Além disso, a adição do agente redutor pode levar ao consumo de espécies reativas, motivado por diferentes fatores como pH, potencial redox, constante de velocidade de reação, valor de pKa, dentre outros. Portanto, deve haver um equilíbrio entre a geração de espécies reativas promovida pela adição do redutor e a inibição destas espécies pelo mesmo (He et al. 2020).

Cheng et al. (2016) investigaram o efeito de ácidos orgânicos na degradação de 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>]) por reação Fenton. Os resultados obtidos mostraram que a presença dos ácidos no meio reacional, em uma concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[orgânico]= 20) e pH 3, foi responsável por reduzir a eficiência de degradação do ([C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>]). Entre os ácidos testados, o ácido cítrico teve o maior efeito inibitório, reduzindo a degradação do composto de 89,4% para 54,1%.

A hidroquinona e ácido ascórbico são sequestradores de radicais bem estabelecidos, com valores de constantes de velocidade para a reação com o radical hidroxila (<sup>•</sup>OH) de 2,1×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e 9,9×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente. Em sistemas contendo ferro, a hidroquinona pode sofrer duas reações de transferência de elétrons para redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (Eq. 2 e 3). Assim, a regeneração da espécie ativa (Fe<sup>2+</sup>) permite a ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a produção do radical hidroxila <sup>•</sup>OH, mantendo o ciclo catalítico (Eq. 4) (JIANG, GARG, WAITE; 2015). O potencial redox da HQ e do radical orgânico gerado (SQ<sup>•-</sup>) são altamente dependentes do pH. Na tabela 3 estão inseridos os valores de pH medidos após a adição dos compostos orgânicos no meio reacional, sendo, portanto, o pH no minuto zero da reação. A adição de todos os compostos orgânicos alterou o pH do meio reacional, que inicialmente era de 6,5. Uma tendência observada para todos os compostos orgânicos é que, quanto maior a sua concentração no meio reacional, menor o valor de pH da solução, devido a capacidade destas espécies de liberar H<sup>+</sup> em meio aquoso.



A atividade cocatalítica da HQ pode ser observada nas proporções  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HQ} = 3,5$  e  $35$  em que, catalisador e composto orgânico atuam em sinergismo na degradação do AM. Em pH próximo ao neutro, os potenciais redox de  $\text{SQ}^{\bullet-}/\text{HQ}$  e  $\text{BQ}/\text{SQ}^{\bullet-}$  são  $0,459$  V e  $0,078$  V, respectivamente. No entanto, esses valores podem aumentar com a diminuição do pH (JIANG, GARG, WAITE; 2015). De fato, neste trabalho a atividade cocatalítica da HQ é observada nas proporções de  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{orgânico}]$  de  $3,5$  e  $35$  com menores valores de pH do meio de  $5,2$  e  $5,5$ , respectivamente.

Tabela 3 - Valores de pH do meio reacional na presença dos compostos orgânicos ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico e hidroquinona.

	Relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Orgânico}]$			
	3.5	35	350	3500
	pH			
Ácido fórmico	4,16	5,67	6,04	6,14
Ácido cítrico	2,48	3,11	3,97	5,21
Ácido ascórbico	3,05	3,65	4,50	5,79
Hidroquinona	5,20	5,55	6,10	6,50

A adição do ácido fórmico não apresentou resultados favoráveis nesse estudo, nas quatro concentrações avaliadas. Contudo, diversos autores tem destacado o bom desempenho da mistura equimolar do sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ . Cerqueira et al. (2023), avaliaram a adição de ácido fórmico na reação de degradação do AM catalisada por óxidos de ferro modificados. O experimento conduzido na presença da mistura equimolar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$  degradou  $94,4\%$  do AM em 3 horas de reação. Enquanto a adição de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fórmico no meio removeu  $51,2\%$  do AM. Sendo assim, foi realizado o teste de degradação do AM empregando a mistura equimolar de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Os resultados estão apresentados na figura 7. A reação foi monitorada por 240 min, tempo em que o decaimento da concentração do corante começa a se estabilizar. Os controles não apresentaram atividade significativa na descoloração do AM. Em contrapartida, a reação na presença dos catalisadores BM,  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$  apresentou ótimos resultados de oxidação do AM com valores de  $88,6\%$ ,  $86,8\%$  e  $92,2\%$ , respectivamente.

Estudos teóricos demonstraram que a formação do radical hidroxila a partir do grupamento perácido, formado com a adição do ácido fórmico, é termodinamicamente mais favorável que a formação do mesmo radical a partir do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (FERRAZ et al. 2007). Desta

forma, a eficácia do sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ , na proporção equimolar, na reação de oxidação do AM pode ser atribuída a maior formação de radicais.

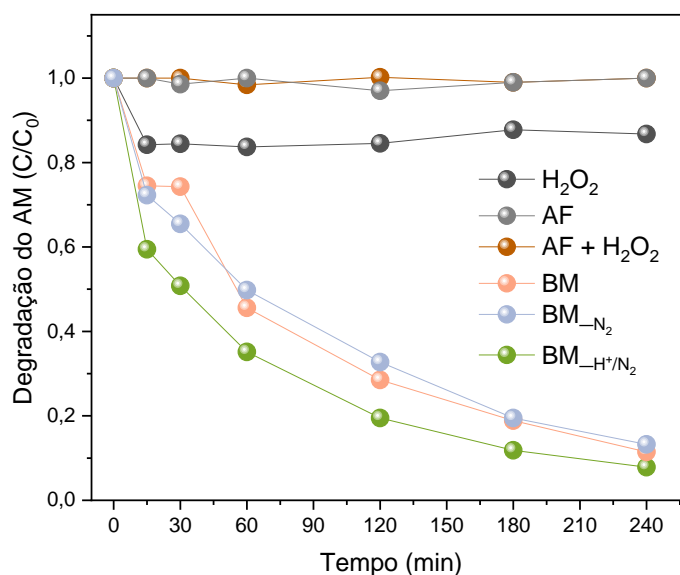


Figura 7 - Degradação do AM na presença da mistura equimolar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido fórmico}$ .

O ácido ascórbico é um conhecido antioxidante capaz de doar elétrons para variadas espécies como  $\text{O}_2$ , peróxidos e metais. Apresenta potencial redox de 0,39 V em condições ácidas e 0,08 V em condições alcalinas. A adição do ácido ascórbico em todas as concentrações estudadas promoveu uma diminuição do pH inicial da solução (pH 6,5), como mostrado na tabela 3. Desta maneira, as condições foram favoráveis para a redução da concentração do AM pelo AA, como pode ser observado pelos controles da figura 6. Os resultados mostram que quanto maior a concentração do AA no meio reacional e menor o pH, maior a atividade do ácido orgânico na descoloração do AM, como mostrado na figura 8.

Após a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (controle AA +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) há um aumento na descoloração do corante de 72% para 96%. A degradação do AM pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 4), assim como a ativação direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelo AA não são significativas (BOLOBAJEV; TRAPIDO; GOI, 2015). Nesse caso, infere-se que o oxidante possa ser ativado por algum intermediário da reação formando espécies reativas que atuam paralelamente ao AA na oxidação do azul de metileno. Esse resultado é observado para todos os controles na presença de AA e AA +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , contudo mais expressivo nas menores proporções de  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{orgânico}]$  como mostrado nas figuras 6(a) e 6(b). A menor degradação do AM na presença dos materiais pode ser explicada pela ativação do peróxido de hidrogênio pelos catalisadores. Nesse caso, as espécies reativas formadas possuem um potencial padrão de redução maior que do próprio oxidante ( $E_{\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = 1,78 \text{ V}$ ;  $E_{\text{OH}^\cdot}^\circ = 2,8 \text{ V}$ ; pH 7 a  $25^\circ\text{C}$ ) e podem ocorrer três processos em paralelo: (i) AA reduz o AM;

(ii) os radicais gerados no sistema cat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidam o AM; (iii) o AA compete com o AM pelos radicais gerados no sistema cat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

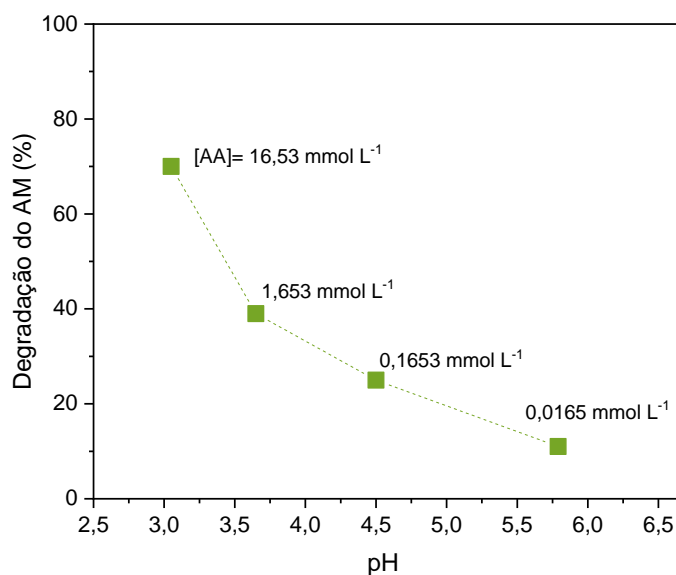


Figura 8 - Relação entre a degradação do AM em função do pH reacional após a adição do ácido ascórbico. Condições: 19 mL de AM (50 mg L<sup>-1</sup>); 0,1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%); 0,9 mL de AA.

Das quatro moléculas orgânicas estudadas como possíveis potencializadoras da degradação do corante apenas a hidroquinona e ácido fórmico apresentaram a atividade desejada. Em síntese, os resultados de degradação do AM na presença dos compostos orgânicos podem ser resumidos em:

- (i) O ácido cítrico não apresentou atividade cocatalítica, em todas as proporções estudadas;
- (ii) O ácido ascórbico, sem a presença do oxidante e catalisador, é capaz de degradar o AM principalmente nas proporções [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AA]= 3,5 e 35;
- (iii) A hidroquinona apresentou atividade cocatalítica nas proporções [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AA]= 3,5 e 35;
- (iv) A mistura equimolar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AF potencializou a degradação do AM atuando como cocatalisador no sistema catalisador/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/orgânico.

Independente da espécie empregada, o mecanismo de promoção da atividade envolve a doação de elétron(s) do agente redutor para o catalisador, restaurando a fase ativa que pode atuar novamente na ativação do oxidante, promovendo a geração do radical. Com relação a atividade dos materiais BM, BM<sub>N<sub>2</sub></sub> e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> na degradação do AM não foi observada uma diferença significativa entre eles. Exceto, em alguns casos entre a BM e BM<sub>H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub></sub> na presença do ácido fórmico com [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[orgânico] iguais a 35, 350 e 3500, e entre os mesmos materiais na presença de ácido cítrico [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[orgânico]= 3500. Além disso, observa-se também uma

diferença nos resultados na degradação do AM entre  $BM_{N_2}$  e  $BM_{H^+/N_2}$  nos ensaios empregando apenas o  $H_2O_2$ .

### Conclusão

Os tratamentos propostos neste trabalho promoveram mudanças no sólido precursor obtido a partir de resíduos de pilhas zinco-carbono. Os três materiais estudados BM,  $BM_{N_2}$  e  $BM_{H^+/N_2}$  apresentaram atividade na descoloração do corante azul de metileno. No entanto, a atividade do processo tipo Fenton foi melhorada ao se empregar espécies redutoras, como o ácido fórmico e hidroquinona. Os testes de degradação do AM sugerem que, mesmo apresentando características distintas, como composição química, diferenças na cristalinidade e composição de fases, a atividade dos materiais não é afetada de maneira significativa. A principal diferença foi observada nos testes de toxicidade do sobrenadante empregando os três catalisadores. Esse resultado é importante e deve ser considerado na seleção de um dos materiais, sendo necessários estudos complementares de toxicidade dos produtos de degradação do AM, principalmente após a adição do agente redutor.

### Referências

- Bokare, A. D., Choi, W., 2014. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 275, 121-135.
- Bolobajev, J., Trapido, M., Goi, A., 2015. Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. *Chem. Eng. J.* 281, 566-574.
- Charef, S. A., Affoune, A. M., Caballero, A., Cruz-Yusta, M., Morales, J., 2017. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. *Waste Manage.* 68, 518-526.
- Chen, L., Ni, R., Yuan, T., Gao, Y., Kong, W., Zhang, P., Yue Q., Gao, B., 2020. Effects of green synthesis, magnetization, and regeneration on ciprofloxacin removal by bimetallic nZVI/Cu composites and insights of degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 382, 121008.
- Cheng, H., Chen, G., Qiu, Y., Li, B., Stenstrom, M.K., 2016. Factors that influence the degradation of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by Fenton oxidation. *RSC Adv.* 6, 59889-59895.
- Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., 2012. Metal nanoparticles as heterogeneous Fenton catalysts. *ChemSusChem* 5, 46-64.
- Dong, X., Duan, X., Sun, Z., Zhang, X., Li, C., Yang, S., Ren, B., Zheng, S., Dionysiou, D.D., 2020. Natural illite-based ultrafine cobalt oxide with abundant oxygen-vacancies for highly efficient Fenton-like catalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 261, 118214.

Ferraz, W., Oliveira, L. C., Dallago, R., da Conceição, L., 2007. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the Fenton-like system: computational and empirical evidences. *Catal. Commun.* 8, 131-134.

He, D.Q., Zhang, Y. J., Pei, D.N., Huang, G.X., Liu, C., Li, J., Yu, H.Q., 2020. Degradation of benzoic acid in an advanced oxidation process: The effects of reducing agents. *J. Hazard. Mater.* 382, 121090.

Hossain, L., Sarker, S.K., Khan, M.S., 2018. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. *Environ. Dev.* 26, 23-33.

Hu, J., Lim, F. Y., Hu, J., 2023. Ozonation facilitates the aging and mineralization of polyethylene microplastics from water: Behavior, mechanisms, and pathways. *Sci. Total Environ.* 866, 161290.

Jiang, C., Garg, S., Waite, T.D., 2015. Hydroquinone-mediated redox cycling of iron and concomitant oxidation of hydroquinone in oxic waters under acidic conditions: comparison with iron–natural organic matter interactions. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14076-14084.

Pan, Y., Jiang, S., Xiong, W., Liu, D., Li, M., He, B., Fan, X., Luo, D., 2020. Supported CuO catalysts on metal-organic framework (Cu-UiO-66) for efficient catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol in wastewater. *Microporous Mesoporous Mater.* 291, 109703.

Peng, X., Zhou, C., Li, X., Qi, K., Gao, L., 2023. Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with Mn<sup>0</sup>. 85Fe<sup>2+</sup>. 15O<sub>4</sub>-CNTs: Key role of singlet oxygen. *Environ. Res.* 227, 115750.

PubChem Identifier: CID 284. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid>.

PubChem Identifier: CID 311. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Citric-Acid>.

PubChem Identifier: CID 4139. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue#section=3D-Conformer>.

PubChem Identifier: CID 54670067. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ascorbic-Acid>.

PubChem Identifier: CID 785. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydroquinone>.

Rodríguez, S., Lorenzo, D., Santos, A., Romero, A., 2020. Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe (II). *J. Environ. Manage.* 255, 109926.

Sufiate, B.L., de Freitas Soares, F.E., Roberti, Á.S., de Queiroz, J.H., 2017. Nematicidal activity of proteases from *Euphorbia milii*. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 10, 239-241.



Tang, X., Guo, J., Gao, Y., Zhen, K., Sun, H., Wang, C., 2023. Efficient remediation of the field soil contaminated with PAHs by amorphous porous iron material activated peroxymonosulfate. *Chemosphere*, 327, 138516.

Xiao, J., Wang, C., Liu, H., 2020. Fenton-like degradation of dimethyl phthalate enhanced by quinone species. *J. Hazard. Mater.* 382, 121007.

Zhuang, Y., Yuan, S., Liu, J., Zhang, Y., Du, H., Wu, C., Zhao, P., Chen, H., Pei, Y., 2020. Synergistic effect and mechanism of mass transfer and catalytic oxidation of octane degradation in yolk-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ C/Fenton system. *Chem. Eng. J.* 379, 122262.

## APÊNDICE A: DADOS SUPLEMENTARES

### RESÍDUOS DE PILHAS MODIFICADOS EMPREGADOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE MOLÉCULA MODELO: ADITIVOS ORGÂNICOS COMO ESTRATÉGIA PARA MAXIMIZAÇÃO DE PROCESSO TIPO FENTON

Aline Aparecida Caetano<sup>a</sup>, Pricila Maria Batista Chagas<sup>a</sup>, Pedro Henrique Souza Cesar<sup>a</sup>, Iara Do Rosário Guimarães<sup>a\*</sup>

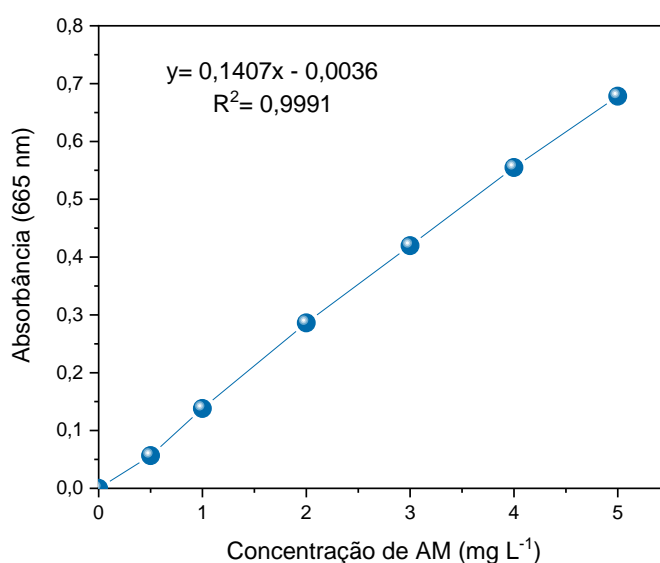


Figura S1 - Curva analítica do azul de metileno.

Tabela S1- Tempos e volumes de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tempo (min)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)		
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
0	50	100	400
30	50	-	-
60	50	100	-
90	50	-	-

<sup>a</sup>Laboratório de Catálise e Novos Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras (UFLA). CEP 37200-900, Lavras, MG, Brasil.

\*Autora correspondente. Telefone: +(55) 35 38291626; e-mail: [iaraguimaraes@ufla.br](mailto:iaraguimaraes@ufla.br)

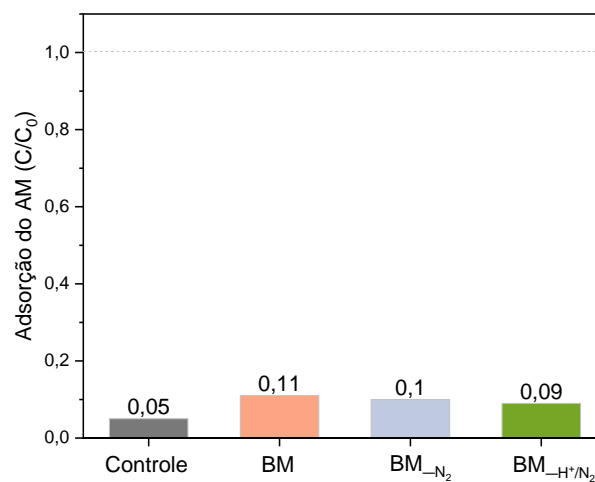
120	50	100	-
150	50	-	-
180	50	100	-
210	50	-	-
Volume total H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	400 µL	400 µL	400 µL

Tabela S2 - Análise elementar da pasta eletrolítica (BM).

Elementos	Massa (%)
Mn	33,05
Zn	17,34
Fe	0,7887
Al	0,55
K	0,5067
S	0,1653
Mg	0,0586
P	0,0393
Ca	0,0364
Cu	0,0153
Cd	0
-Pb	<LQ*
Hg	<LD#
C	10,6

\*LQ - limite de quantificação do método.

#LD - limite de detecção do equipamento (LD= 20 ppb).

Figura S2 - Resultados de adsorção do AM após 24h em contato com os materiais BM, BM-N<sub>2</sub> e BM-H<sup>+</sup>/N<sub>2</sub>. Condições experimentais: 40 mg de material; 38 mL de AM 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,2 mL de água deionizada; agitação mecânica; T= 27±4°C.

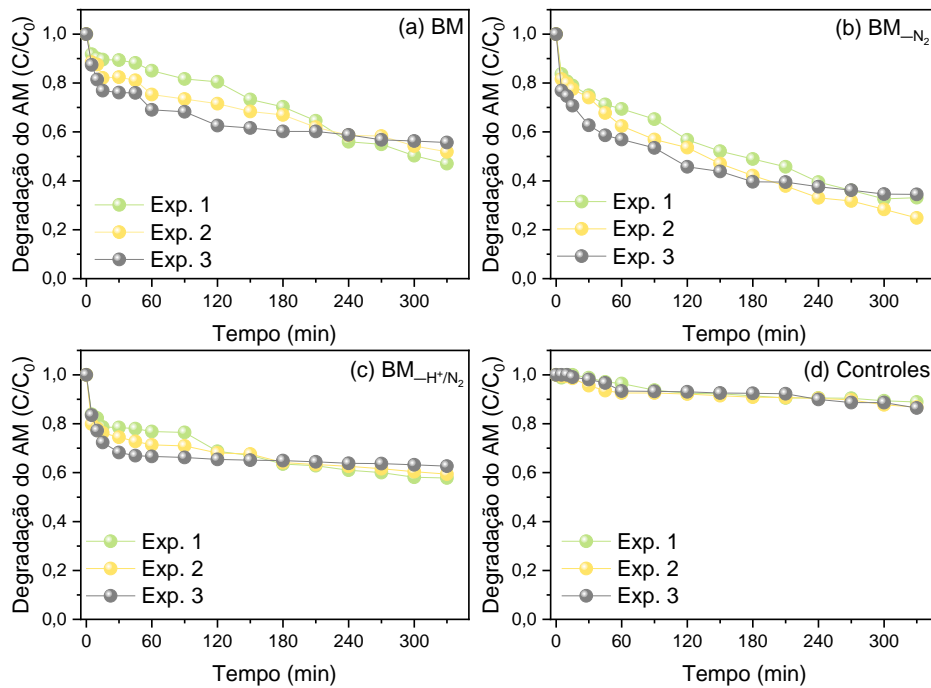


Figura S3 - (a-c) Efeito da adição gradual e não gradual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação do corante AM na presença dos catalisadores BM,  $\text{BM}_{\text{N}_2}$  e  $\text{BM}_{\text{H}^+/\text{N}_2}$ ; (d) Controles (AM +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Condições experimentais: 38,8 mL de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; 0,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $57,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ); banho termostático a  $40^\circ\text{C}$  com agitação. Exp. 1: taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $50 \mu\text{L } 30 \text{ min}^{-1}$ ; Exp. 2: taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \mu\text{L } 60 \text{ min}^{-1}$ ; Exp. 3: adição de  $400 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no tempo 0 min.

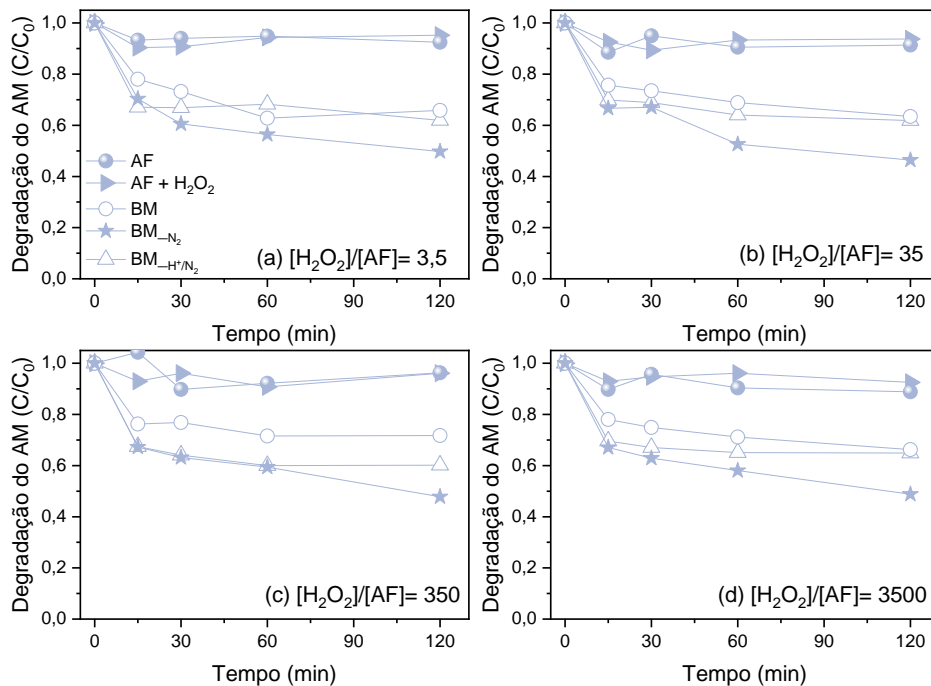


Figura S4 - (a-d) Cinética de degradação do AM na presença de ácido fórmico. Condições experimentais: solução de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; 0,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%; 40 mg de materiais. Agitação em banho termostático a  $40^\circ\text{C}$  por 120 min.

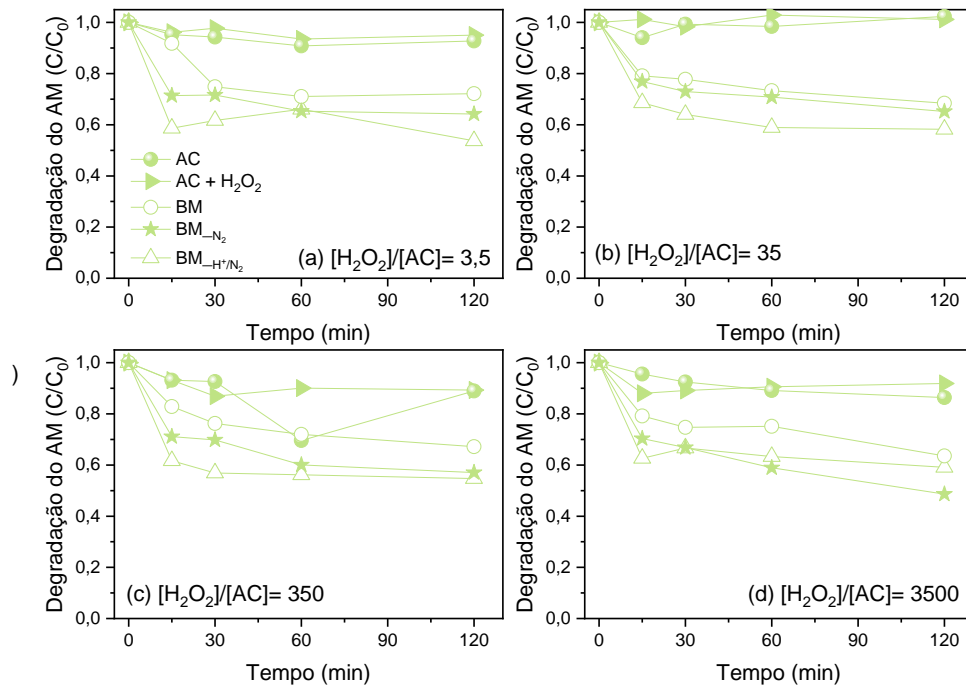


Figura S5 - (a-d) Cinética de degradação do AM na presença de ácido cítrico. Condições experimentais: solução de AM 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; 40 mg de materiais. Agitação em banho termostático a 40°C por 120 min.

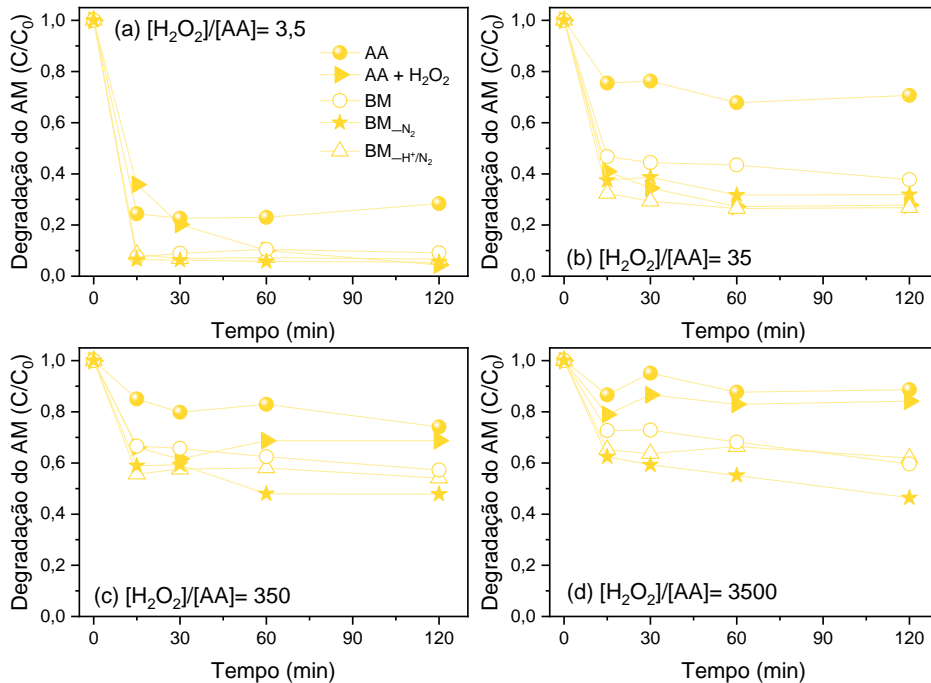


Figura S6 - (a-d) Cinética de degradação do AM na presença de ácido ascórbico. Condições experimentais: solução de AM 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; 40 mg de materiais. Agitação em banho termostático a 40°C por 120 min.

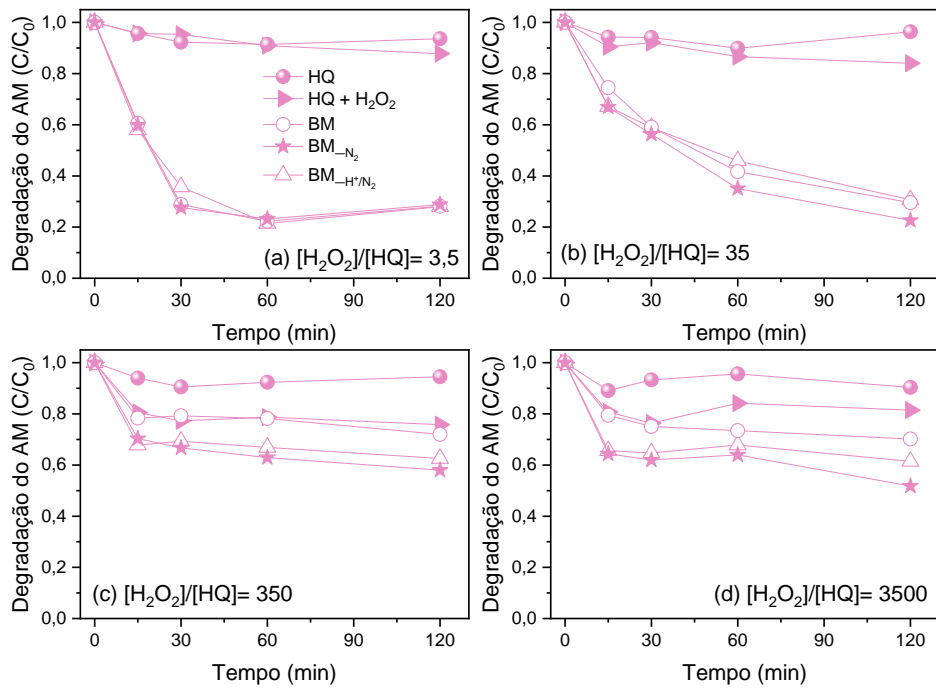


Figura S7 - (a-d) Cinética de degradação do AM na presença de hidroquinona. Condições experimentais: solução de AM 50 mg L<sup>-1</sup>; 0,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%; 40 mg de materiais. Agitação em banho termostático a 40°C por 120 min.