



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL E AMBIENTAL**
– MESTRADO –

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
HETEROGÊNEOS A PARTIR DE PILHAS ALCALINAS PÓS CONSUMO**

Por

Guenther Carlos Couto Viana

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção
do grau de Mestre*



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL E AMBIENTAL**
– MESTRADO –

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
HETEROGÊNEOS A PARTIR DE PILHAS ALCALINAS PÓS CONSUMO**

*Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental
da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título
de Mestre.*

Guenther Carlos Couto Viana

Orientadora: Prof. Dr. Elisangela Maria Rodrigues Rocha

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

V614p Viana, Guenther Carlos Couto.

Produção, caracterização e aplicação de fotocatalisadores heterogêneos a partir de pilhas alcalinas pós consumo / Guenther Carlos Couto Viana. - João Pessoa, 2022.

98 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia civil e ambiental. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Pasta eletrolítica. 5. Contaminantes de preocupação emergente. 6. Diazepam. 7. Tratamento de matrizes aquosas. I. Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

UFPB/BC

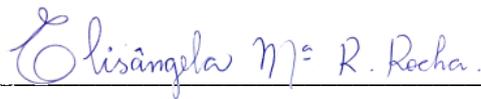
CDU 624:504(043)

GUENTHER CARLOS COUTO VIANA

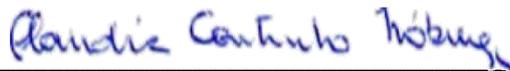
**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
HETEROGÊNEOS A PARTIR DE PILHAS ALCALINAS PÓS CONSUMO**

Dissertação aprovada em 30 de março de 2022 como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a Elisângela Maria Rodrigues Rocha – UFPB
(Orientadora)



Prof.^a Dr.^a Cláudia Coutinho Nobrega – UFPB
(Examinadora Interna)



Prof.^a Dr.^a Elisandra Scapim – UFT
(Examinadora Externa)



Prof.^a Dr.^a Camila Costa de Amorim – UFMG
(Examinadora Externa)

*Seja bendito o nome de Deus, de
eternidade a eternidade, porque
dele é a sabedoria e o poder.*

Daniel 2:20

*Dedico esta dissertação aos meus
pais, Cláudio Luís e Renilva.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela salvação em Cristo, pela sabedoria, pela força, pela providência, pelas dificuldades, pela pandemia e por conduzir minha história em sua soberania de forma muito melhor do que meus planos limitados.

Aos meus pais Cláudio Luís e Renilva, pelo amor abnegado, pelo cuidado, pelos sacrifícios, pelo brilho nos olhos e por acreditarem sempre em mim até mais do que eu.

À minha orientadora Elisângela Rocha, pelo acolhimento ao desconhecido, pelas orientações, pela sabedoria, pela empatia e por toda confiança.

À minha mãe científica Elisandra Scapin, pela amizade, pelo cuidado, por todos os ensinamentos e por me receber de braços abertos quando mais precisei.

À professora Camila Amorim, pela disponibilidade, por ajudar, por se importar e por todas as portas abertas que me proporcionou.

Ao meu irmão Yuri e minha cunhada Karol, por estarem sempre perto, pelo incentivo, pela parceria e pelo Yan.

À Gabriella, por chegar, pelo companheirismo, pelo apoio, pelo carinho, e por tornar os meus dias mais leves.

Ao grupo de pesquisa GPOAST, e meus amigos Amanda, Arthur, Fábio, Iris, Raissa, Samara, Iana, Raqueline, por caminharem comigo e estarem perto mesmo longe. Tendo Iris destaque especial, pela fé, pela família, pela cumplicidade, pelas revisões e pela amizade que construímos neste tempo.

Às minhas amigas Nicole e Rafaela, por colocarem a mão na massa, pelas broncas compartilhadas, pelos lanches e pelas boas risadas.

Aos meus amigos Vinícius e Mariana pela amizade, pelo compartilhamento, pela internet e por estarem desde o início.

Ao meu amigo Danillo, pela sinceridade, pela diferente forma de ver o mundo, pela receptividade e por me abrigar na necessidade.

À todos que participaram, direta ou indiretamente - mesmo não citados, amigos, família e igreja - vocês foram essenciais.

À professora Cláudia Coutinho Nobrega, em nome de todos os professores do PPGECAM e à Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade de crescimento pessoal e intelectual.

Ao LABQUIM e à Universidade Federal do Tocantins por possibilitar o desenvolvimento desta pesquisa, estendendo também ao LABSAN, LAPEQ, LABIC E LABMET.

À CAPES pela bolsa de estudos.

SOLI DEO GLORIA!

RESUMO

Os complexos impactos negativos gerados pelos contaminantes de preocupação emergente ao ambiente tem se tornado um desafio ao tratamento de água e efluentes, e com isso novas estratégias eficientes precisam ser estudadas, como a fotocatalise heterogênea. Na busca por tornar este processo econômico e ambientalmente viável, a utilização da radiação solar e a inserção de resíduos, como as pilhas alcalinas pós consumo, em substituição aos insumos utilizados na produção de catalisadores têm sido estudados. O presente trabalho teve por objetivo investigar o uso da pasta eletrolítica de pilhas pós consumo diretamente como catalisadores, bem como, caracterizá-los e aplicá-los em processos fotocatalíticos solares. Foram estudadas as pastas eletrolíticas de duas pilhas diferentes, *Panasonic Super Hyper* (SH) e *Panasonic Alkaline* (AK), que foram calcinadas a 500°C e caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS). Iniciou-se com a utilização de um catalisador misto de dióxido de titânio (TiO₂) e a pasta eletrolítica das pilhas SH, e devido aos resultados insatisfatórios neste teste buscou-se determinar as condições ótimas para aplicação direta das pastas eletrolíticas das pilhas SH e AK na degradação do azul de metileno - considerado como composto modelo - através das associações de diferentes metodologias do *Design of Experimentes* (DoE). A condição ótima obtida para SH foi uma concentração de catalisador de 1,6g/L e um pH de 11,2, alcançando 72,2% de remoção, enquanto que para AK obteve-se 1,5g/L de catalisador e pH 11,2, alcançando uma eficiência de 96,6%, destaca-se que ambos os materiais apresentaram boa atividade fotocatalítica até o terceiro ciclo. Com o objetivo de verificar se o tratamento agregava toxicidade realizou-se um teste de fitotoxicidade em sementes de *Lactuca Sativa* (alface), onde não foi constatado aumento na inibição da germinação. Por sua superioridade, o catalisador obtido a partir da pilha AK foi utilizado na degradação do fármaco, Diazepam. Investigou-se, no pH ótimo da etapa anterior (11,2) e no pH natural da solução (6,8), tendo uma remoção, após 2 horas, de 70,7% e 79,7%, respectivamente. Ante o exposto, conclui-se que a aplicação direta das pastas eletrolíticas das pilhas estudadas em processos de fotocatalise heterogênea solar, foram eficientes no tratamento de contaminantes de preocupação emergente.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos Avançados, Fotocatálise Heterogênea, Pasta Eletrolítica, Contaminantes de Preocupação Emergente, Diazepam, Tratamento de Matrizes Aquosas.

ABSTRACT

The complex negative impacts generated by contaminants of emerging concern to the environment have become a challenge to water and effluent treatment, and with that new efficient strategies need to be studied, such as heterogeneous photocatalysis. In the quest to make this process economically and environmentally viable, the use of solar radiation and the insertion of waste, such as post-consumer alkaline batteries, to replace the inputs used in the production of catalysts have been studied. The present work aimed to investigate the use of electrolytic paste from post-consumer batteries directly as catalysts, as well as to characterize and apply them in solar photocatalytic processes. The electrolytic pastes of two different batteries, Panasonic Super Hyper (SH) and Panasonic Alkaline (AK), which were calcined at 500°C and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Diffuse Reflectance Spectroscopy in the of UV-Visible (DRS). It started with the use of a mixed catalyst of titanium dioxide (TiO₂) and the electrolytic paste of the SH batteries, and due to the unsatisfactory results in this test, it was sought to determine the optimal conditions for the direct application of the electrolytic pastes of the SH and AK batteries in the degradation of methylene blue - considered as a model compound - through the association of different Design of Experiments (DoE) methodologies. The optimal condition obtained for SH was a catalyst concentration of 1.6g/L and a pH of 11.2, reaching 72.2% removal, while for AK it was obtained 1.5g/L of catalyst and pH 11.2, reaching an efficiency of 96.6%, it is noteworthy that both materials showed good photocatalytic activity until the third recycle. In order to verify if the treatment added toxicity, a phytotoxicity test was carried out on *Lactuca Sativa* (lettuce) seeds, where no increase in germination inhibition was observed. Due to its superiority, the catalyst obtained from the AK cell was used in the degradation of the drug, Diazepam. It was investigated at the optimal pH of the previous step (11.2) and at the natural pH of the solution (6.8), with a removal, after 2 hours, of 70.7% and 79.7%, respectively. In view of the above, it can be concluded that the direct application of electrolytic pastes from the cells studied in heterogeneous solar photocatalysis processes were efficient in the treatment of contaminants of emerging concern.

KEYWORDS: Advanced Oxidative Processes, Heterogeneous Photocatalysis, Electrolytic Paste, Contaminants of Emerging Concern, Diazepam, and Treatment of Aqueous Matrices.

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
1	INTRODUÇÃO..... 19
2	OBJETIVOS..... 22
2.1	GERAIS..... 22
2.2	ESPECÍFICOS..... 22
3	REFERENCIAL TEÓRICO..... 23
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE..... 23
3.1.1	DIAZEPAM.....25
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS..... 27
3.2.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....28
3.2.1.1	HETEROJUNÇÃO – MÉTODO Z-SCHEME..... 30
3.3	RESÍDUOS DE PILHAS ALCALINAS..... 32
3.3.1	CATALISADORES A PARTIR DE RESÍDUOS DE PILHAS ALCALINAS: UMA REVISÃO BIBLIOMÉTRICA E SISTEMÁTICA..... 34
3.3.1.1	METODOLOGIA PROKNOW-C..... 34
3.3.1.2	SELEÇÃO DE ARTIGOS DO PORTFÓLIO FINAL..... 34
3.3.1.3	ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DO PORTFÓLIO FINAL E SUAS REFERÊNCIAS.....37
3.3.1.4	ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PORTFÓLIO BIBLIOGRÁFICO FINAL..... 40
3.4	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS..... 44
3.4.1	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....44
3.4.2	OTIMIZAÇÃO – MÉTODO DESIRABILITY.....46
4	MATERIAL E MÉTODOS..... 48
4.1	PRÉ-PROCESSAMENTO DAS PILHAS ALCALINAS PÓS-CONSUMO..... 48
4.2	PRODUÇÃO DOS CATALISADORES..... 49

4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51
4.3.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	51
4.3.2	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV- VISÍVEL (DRS)	51
4.3.3	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH _{PCZ})	52
4.4	TESTES FOTOCATALÍTICOS SOLARES	52
4.4.1	TESTES COM SUBSTÂNCIA MODELO	53
4.4.1.1	CATALISADOR MISTO: TIO ₂ SH	54
4.4.1.2	PASTA ELETROLÍTICA PURA	55
4.4.1.3	TESTE DE FITOTOXICIDADE	56
4.4.2	TESTES COM FÁRMACO DIAZEPAM	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	60
5.1.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	60
5.1.2	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV- VISÍVEL (DRS)	61
5.1.3	PONTO DE CARGA ZERO (PH _{PCZ})	63
5.2	TESTES FOTOCATALÍTICOS SOLARES	63
5.2.1	CATALISADOR MISTO: TIO ₂ SH	63
5.2.2	PASTA ELETROLÍTICA PURA	66
5.2.2.1	SUPER HYPER (SH)	66
5.2.2.2	ALKALINE (AK)	71
5.2.2.3	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS CATALISADORES SH E AK	76
5.2.2.4	ANÁLISE DOS ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA	79
5.2.2.5	TESTE DE RECICLO DOS CATALISADORES	80
5.2.2.6	TESTE DE FITOTOXICIDADE	81
5.2.3	ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO DIAZEPAM	82
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	86
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%G	Porcentagem de Sementes Germinadas
Abs	Absorbância
AK	<i>Panasonic Alkaline</i>
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	<i>Central Composite Design</i>
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CM	Comprimento Médio das Plântulas
CN	Controle Negativo
CPE	Contaminante de Preocupação Emergente
DCCR	Delineamento Experimental do Composto Central Rotacional
DoE	<i>Design of Experiments</i>
DRS	Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
eV	Eletrovolts
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GPOAST	Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados Solares e Toxicidade
IG	Índice de Germinação
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABIC	Laboratório de Instrumentação Científica
LABMET	Laboratório de Climatologia e Meteorologia

LABQUIM	Laboratório de Química
LABSAN	Laboratório de Saneamento Ambiental
LAPEQ	Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NA	Ausência de Dados
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{pcz}	Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
POA	Processos Oxidativos Avançados
PPGECAM	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental
	<i>ProKnow-C Knowledge Development Process – Constructivist</i>
R ²	Coeficiente de determinação
SH	<i>Panasonic Super Hyper</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFT	Universidade Federal do Tocantins
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do Diazepam.....	26
Figura 2. Desenho esquemático do processo de fotocatalise heterogênea.....	29
Figura 3. Desenho esquemático do mecanismo de separação de cargas nos métodos (A) heterojunção convencional e (B) Z-scheme.....	31
Figura 4. Estrutura física das pilhas alcalinas.....	32
Figura 5. Representação esquemática das etapas de seleção e filtragem do portfólio bruto para obtenção do portfólio final.....	35
Figura 6. Distribuição temporal dos artigos do portfólio bibliográfico final.....	37
Figura 7. Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico final, considerando um número mínimo de citações igual a 3.....	38
Figura 8. Periódicos de destaque no portfólio bibliográfico final e de suas referências.....	38
Figura 9. Palavras chave mais citadas nas referências do portfólio bibliográfico final.....	39
Figura 10. Distribuição geográfica do número de publicações por país no portfólio bibliográfico final.....	40
Figura 11. Representação esquemática da análise sistêmica do portfólio bibliográfico final.....	43
Figura 12. Estrutura do CCD para (a) duas variáveis e (b) três variáveis. (•) pontos fatoriais, (◦) pontos axiais e (□) ponto central.....	45
Figura 13. Fluxograma dos constituintes das pilhas SH.....	48
Figura 14. Fluxograma dos constituintes das pilhas AK.....	49
Figura 15. Aspecto dos catalisadores produzidos pelo método <i>Z-Scheme</i> : (a)TiO ₂ , (b) TiO ₂ SH-20, (c) TiO ₂ SH-40, (d) TiO ₂ SH-60, (e) TiO ₂ SH-80 e (f) SH.....	50
Figura 16. Aspecto visual dos catalisadores produzidos com a pasta eletrolítica pura das pilhas alcalinas pós-consumo (a)SH e (b)AK.....	50
Figura 17. Teste fotocatalítico dos catalisadores mistos TiO ₂ SH-X na degradação do azul de metileno.....	54

Figura 18. Cromatograma representativo do padrão analítico do Diazepam para quantificação por CLAE.	58
Figura 19. Curva de calibração para quantificação do Diazepam.	58
Figura 20. Espectro FTIR catalisadores SH e AK.	60
Figura 21. Sobreposição dos espectros FTIR dos catalisadores mistos TiO ₂ SH.	61
Figura 22. Espectros de absorbância óptica para o catalisador AK.	62
Figura 23. Determinação do band gap para o catalisador AK.	62
Figura 24. Determinação do pH _{pcz} do catalisador SH.	63
Figura 25. Determinação do pH _{pcz} do catalisador AK.	63
Figura 26. Eficiência de degradação do azul de metileno ao longo do tempo com os diferentes teores de TiO ₂ SH.	64
Figura 27. Variação do pH na degradação do azul de metileno ao longo do tempo com os diferentes teores de TiO ₂ SH.	65
Figura 28. Gráficos de contorno e superfície para pH final na degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.	67
Figura 29. Gráfico de pareto para o pH final na degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.	67
Figura 30. Gráfico de pareto para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.	68
Figura 31. Gráficos de contorno e superfície para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.	69
Figura 32. Representações gráficas dos resíduos do ensaio de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH: (a) teste de normalidade dos resíduos; (b) histograma; (c) resíduos x valor ajustado; (d) resíduos x ordem de observação.	70
Figura 33. Representação gráfica da otimização pelo método <i>Desirability</i> da degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.	70
Figura 34. Gráfico de pareto para pH final na de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.	72

Figura 35. Gráficos de contorno e superfície para o pH na degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.	72
Figura 36. Gráfico de pareto para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.	73
Figura 37. Gráficos de contorno e superfície para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.	74
Figura 38. Representações gráficas dos resíduos do ensaio de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK: (a) teste de normalidade dos resíduos; (b) histograma; (c) resíduos x valor ajustado; (d) resíduos x ordem de observação.	75
Figura 39. Representação gráfica da otimização do método Desirability da degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.	75
Figura 40. Registro do ensaio de validação da degradação fotocatalítica do azul de metileno com os catalisadores SH e AK e controle.	77
Figura 41. Eficiências de remoção do azul de metileno ao longo do tempo através dos diferentes processos testados (FS – Fotocatálise Solar; AD – Adsorção).	78
Figura 42. Comportamento do pH durante a degradação do azul de metileno ao longo do tempo através dos diferentes processos testados (FS – Fotocatálise Solar; AD – Adsorção).	79
Figura 43. Espectros de absorvância da amostra bruta de azul de metileno e após os ensaios fotocatalíticos solares com SH e AK.	80
Figura 44. Eficiência de degradação do azul de metileno ao longo dos ciclos dos catalisadores SH e AK.	81
Figura 45. Cromatograma final da amostra de diazepam tratada com o catalisador AK. ...	82
Figura 46. Eficiências de conversão do diazepam na fotocatalise solar com catalisador AK ao longo do tempo através das diferentes condições de pH.	83
Figura 47. pH ao longo do tempo na conversão do diazepam por fotocatalise solar com catalisador AK em diferentes condições de pH inicial.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações de POAs na degradação de benzodiazepínicos em matrizes aquosas.	25
Tabela 2. Portfólio bibliográfico final sobre fotocatalise heterogênea com catalisadores sintetizados a partir de pilhas alcalinas pós consumo.....	35
Tabela 3. Temperatura e radiação na data e horas de realização dos experimentos de fotólise heterogênea solar.	53
Tabela 4. Fatores e níveis do DCCR do tipo 2 ² para testes fotocatalíticos com as pastas eletrolíticas puras na degradação do azul de metileno.	55
Tabela 5. Classificação qualitativa de fitotoxicidade a partir do IG.	57
Tabela 6. Eficiência de degradação do azul de metileno ao longo do tempo com os diferentes teores de TiO ₂ SH.	64
Tabela 7. Resultados experimentais do planejamento DCCR 2 ² com o catalisador SH na fotodegradação do azul de metileno.	66
Tabela 8. Eficiências observadas na validação do DCCR 2 ² com o catalisador SH na fotodegradação do azul de metileno.	71
Tabela 9. Resultados experimentais do planejamento 2 ² com o catalisador AK na fotodegradação do azul de metileno.	71
Tabela 10. Eficiências observadas na validação do DCCR 2 ² com o catalisador AK na fotodegradação do azul de metileno.	76
Tabela 11. Eficiências de degradação do azul de metileno ao longo do tempo através dos diferentes processos testados.	77
Tabela 12. Teste de fitotoxicidade com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>) das amostras de azul de metileno bruta e tratadas com os catalisadores SH e AK.....	82
Tabela 13. Eficiências de conversão do diazepam na fotocatalise solar com catalisador AK ao longo do tempo através das diferentes condições de pH.	83
Tabela 14. pH ao longo do tempo na conversão do diazepam por fotocatalise solar com catalisador AK em diferentes condições de pH inicial.....	84

1 INTRODUÇÃO

O constante aumento na demanda de água pela população mundial, associado ao aumento na geração de contaminações ambientais complexas tem se tornado o maior desafio do tratamento de água e efluentes (SHI *et al.*, 2020). O desenvolvimento da indústria em seus diversos segmentos - agroquímica, química, cosmética e farmacêutica - levou ao aumento da produção e consumo de inúmeros compostos, sendo estes descartados diariamente por milhões de pessoas em todo o mundo, ocasionando assim a contaminação dos diversos compartimentos ambientais - solo, águas e atmosfera (BEDIA *et al.*, 2018; STARLING *et al.*, 2019).

Estes compostos vêm sendo denominados como contaminantes de preocupação emergente (CPE), o que inclui fármacos, produtos de cuidados pessoais, corantes industriais, agroquímicos, ftalatos, desreguladores endócrinos, entre outros (BRACK *et al.*, 2015). Estes CPE, bem como seus respectivos produtos de transformação (metabólitos e compostos secundários) chegam aos compartimentos ambientais por diferentes vias, sendo as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) – que geralmente não são projetadas para remoção de CPE - uma das principais fontes desta contaminação difusa (STARLING *et al.*, 2019; MASEMOLA *et al.*, 2020).

Com o aumento excessivo do consumo de fármacos, novas contaminações vêm sendo detectadas até mesmo em ambientes naturais (MASEMOLA *et al.*, 2020). Os ansiolíticos da família dos benzodiazepínicos - tendo como grande representante o diazepam - são amplamente prescritos pertencendo ao grupo dos contaminantes emergentes devido à sua persistência em matrizes aquosas, apresentando alto consumo pela sociedade, ampliando seu espectro de contaminação (KOSJEK *et al.*, 2012; CUNHA *et al.*, 2017; TRAWIŃSKI e SKIBIŃSKI, 2017).

Em busca de reduzir o potencial poluidor dos fármacos e outros contaminantes, os processos oxidativos avançados (POA) podem ser uma alternativa, pois atuam na degradação de poluentes através da formação de espécies oxidantes e redutoras, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (PERONDI *et al.*, 2020). Muitos POAs vem sendo aplicados para a degradação do diazepam em matrizes aquosas, dentre eles o Foto-fenton (MITSIKA *et al.*, 2021), Cloro irradiado (YANG *et al.*, 2020), Foto-peroxidação (YOU *et al.*, 2021), Ozonização catalítica (YOU *et al.*, 2021), Plasma (RADULOVIC *et al.*, 2017) e a Fotocatálise heterogênea (CUNHA *et al.*, 2019).

A fotocatalise heterogênea caracteriza-se pela presença de um catalisador sólido, semicondutor, capaz de absorver fótons e gerar sítios reativos que promovem a degradação de diversos contaminantes (VALÉRIO *et al.*, 2020; YOUNIS e KIM, 2020; SHI *et al.*, 2020). Frente aos demais POAs, as principais vantagens da fotocatalise heterogênea são possibilidade de utilização da energia solar reduzindo os custos com energia elétrica, a facilidade de remoção e reutilização dos catalisadores sem deixar resíduos na amostra (LOPES e BIDOIA, 2011).

Muitos estudos têm buscado esta viabilidade, econômica e ambiental, da fotocatalise heterogênea por diferentes rotas, sendo uma delas a inserção de resíduos em substituição aos insumos utilizados, que, alcançando bons resultados, torna-se uma multifacetária e promissora alternativa, à destinação de resíduos e ao tratamento de matrizes ambientais (GALLEGOS *et al.*, 2018).

Neste contexto, a síntese de fotocatalisadores a partir de resíduos eletroeletrônicos, como as pilhas alcalinas pós consumo, resultaria em significativos ganhos em sustentabilidade ao processo, através da redução de custos com reagentes comerciais, além de dar uma destinação adequada a estes resíduos, que eventualmente são dispostos no ambiente de forma inadequada e tratados como rejeitos (ZHAO *et al.*, 2020; ALCARAZ *et al.*, 2020).

Porém, percebe-se na literatura uma tendência à aplicação de resíduos de pilhas alcalinas na fotocatalise focando apenas no uso de materiais purificados através de processos hidrometalúrgicos. Por exemplo, Gallegos *et al.* (2018) sintetizaram Óxido de Zinco (ZnO) e obtiveram 70% de remoção do corante azul de metileno; Alcaraz *et al.* (2020) ao sintetizar o Óxido de Zinco e Manganês (ZnMn₂O₄) obtiveram significativas remoções de NO₂ e NO₃; Li *et al.* (2020) através da Ferrita de Zinco (ZnFe₂O₄) sintetizada, alcançaram uma remoção de 96,5% de Bisfenol; Morais *et al.* (2020) sintetizaram da Ferrita de Manganês (MnFe₂O), e alcançaram uma remoção de 98% do azul de metileno através do processo foto-Fenton heterogêneo; Mylarappa *et al.* (2019) sintetizaram a Ferrita de Zinco e Manganês (Mn-ZnFe₂O₄) e aplicaram na degradação do corante ácido laranja 88, alcançando uma remoção de 68%.

A reutilização das pastas eletrolíticas de pilhas alcalinas não purificadas - passando apenas por processos físicos, retendo toda a sua composição química - ainda tem sido pouco estudada. Sua composição heterogênea causa distribuição desigual da densidade de

elétrons no catalisador, resultando em diferentes velocidades de movimento cargas, o que é benéfico para a formação de pares de elétrons lacuna fotogerados. Além disso, sua aplicação direta não só reduz os custos de purificação, o que o é uma grande vantagem para aplicação em escala real, mas também pode reduzir a carga poluidora destes resíduos no ambiente (ZHAO *et al*, 2020).

Porém, muitos avanços ainda são necessários na aplicação direta da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas pós consumo como fotocatalisadores, verificando a eficiência em diferentes contaminantes, além de avaliar as variáveis intervenientes no processo com o objetivo de conhecer as condições ótimas de reação e o potencial de reaproveitamento do catalisador em diferentes ciclos de tratamento.

Ante o exposto o presente trabalho visa a utilização da pasta eletrolítica de pilhas pós consumo como matéria prima para a obtenção de catalisadores heterogêneos, eficientes na aplicação em processos fotocatalíticos solares, buscando conhecer suas condições operacionais ótimas e aplicá-las no tratamento de matrizes aquosas.

Para tanto, o trabalho conta com sete capítulos, iniciados pela presente introdução, seguida dos objetivos gerais e específicos no capítulo dois, o terceiro capítulo relacionado ao referencial teórico que contem a fundamentação necessária para a construção e compreensão do estudo, após isso, no quarto capítulo os materiais e métodos contendo a forma de obtenção, processamento e análise dos dados, no quinto capítulo são apresentados os resultados e discussões encontrados, então no sexto as conclusões e recomendações observadas a partir dos achados, e por fim, no capítulo sete as referências utilizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Investigar a produção e aplicação de catalisadores a partir de pilhas pós consumo na fotocatalise heterogênea solar visando a degradação do contaminante de preocupação emergente diazepam.

2.2 Específicos

- Produzir catalisadores a partir de pilhas pós consumo, caracterizá-los, e aplicá-los em fotocatalise heterogênea solar usando substância modelo;
- Analisar a influência do pH inicial e da concentração de catalisador na eficiência da atividade fotocatalítica dos catalisadores produzidos e otimizar o processo;
- Testar a toxicidade do tratamento na condição ótima com azul de metileno através de ensaios de fitotoxicidade em sementes de *Lactuca sativa* (alface);
- Verificar o potencial de reaproveitamento dos fotocatalisadores produzidos a partir de pilhas pós consumo em testes de reciclo;
- Avaliar a eficiência do melhor fotocatalisador obtido na degradação do fármaco diazepam.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo está subdividido em quatro partes, de acordo com os elementos-chaves para execução e compreensão do trabalho, objetivando alcançar os resultados desejados. Na primeira parte será realizada uma conceituação dos contaminantes de preocupação emergente, dando ênfase ao composto estudado, a saber, o diazepam. Na segunda parte serão abordados conceitos relacionados aos processos oxidativos avançados para o tratamento de água e efluentes, com aprofundamento na fotocatalise heterogênea e na modificação de catalisadores pela metodologia de heterojunção. Na terceira parte do referencial teórico será apresentada a problemática dos resíduos de pilhas alcalinas, bem como, uma revisão bibliométrica e sistemática quanto aos catalisadores obtidos a partir destes. Por fim, na quarta e última parte, será realizada uma consideração a respeito do planejamento de experimentos, passando pela metodologia de superfície de resposta até o método *desirability*, que serão utilizados na otimização do processo.

3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente

A água destaca-se como um recurso natural fundamental para a vida humana. Mesmo sendo abundante, apenas uma pequena parte é própria para o consumo humano, estando esta em risco, devido ao constante aumento da complexidade das contaminações que vem sendo observados em águas naturais (SHI *et al.*, 2020).

A manutenção da qualidade dos recursos hídricos, bem como o abastecimento de água com qualidade e segurança para a população tem se tornado um desafio para o saneamento. A persistência dos contaminantes gerados tornam os métodos convencionais de tratamento de água e esgoto limitados (MAREIRA *et al.*, 2018), e com isso novas estratégias de gestão de efluentes precisam ser estudadas, para enfrentamento dos novos desafios, em prevenção aos potenciais riscos associados.

Nesse cenário os contaminantes de preocupação emergentes (CPE) são protagonistas, sendo definidos como o conjunto de substâncias químicas, naturais ou artificiais, bem como seus subprodutos, e também patógenos resistentes a antibióticos, que são encontrados em águas naturais por todo o mundo, e mesmo não sendo monitorados, apresentam diversos riscos à saúde humana - dentre os quais desregulação endócrina,

genotoxicidade, carcinogenicidade e mal desenvolvimento fetal – e ao ecossistema (SAXENA *et al.*, 2021; GEISSEN *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2021).

Tais contaminantes são derivados de uma crescente variedade de compostos, incluindo fármacos, surfactantes, produtos de cuidados pessoais, hormônios, produtos químicos industriais, pesticidas e muitos outros compostos (FOTEINIS *et al.*, 2018). Estes podem chegar ao ambiente através de despejos industriais, águas residuais urbanas, efluentes de estações de tratamento de esgoto, efluentes de aterro, propriedades rurais, entre outras formas (MITSIKA *et al.*, 2021).

Estas rotas o levam ao seu principal destino, os corpos d'água, que ocasiona uma poluição difusa, resultando em danos à vida aquática e, conseqüentemente, comprometendo os demais usos dos recursos hídricos, como têm-se observado em muitos estudos, que demonstram a presença destas substâncias em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo em águas de consumo humano (TOTOTZINTLE *et al.*, 2018; OUDA *et al.*, 2020).

Devido à sua característica emergente, uma grande preocupação é a ausência de regulamentações tanto no âmbito nacional como internacional, por isso são necessários muitos estudos para a fundamentação de tomadas de decisão sobre o tema, a fim de promover um melhor controle e prevenção quanto a introdução destas substâncias no meio ambiente (STARLING, AMORIM e LEÃO, 2019).

Mais especificamente, os fármacos, contendo princípios ativos objetivando o tratamento de uma variedade de doenças, demonstraram ser um problema quando dispostos na natureza. O processo de produção e consumo e medicamentos acarreta sua liberação para o ambiente através de várias rotas, por exemplo, excreções dos pacientes (compostos parentais, metabólitos e seus conjugados), a indústria farmacêutica, águas residuais hospitalares e resíduos médicos (EVGENIDOU *et al.*, 2015).

Com o passar do tempo, avanços do conhecimento e aperfeiçoamento das técnicas de detecção, várias contaminações por fármacos vêm sendo observadas em ambientes naturais, despertando o interesse para a investigação quanto a mobilidade, persistência e toxicidade, bem como métodos para sua remoção de matrizes ambientais (KANAKARAJU *et al.*, 2018).

3.1.1 Diazepam

O número de pessoas acometidas por transtornos psiquiátricos é crescente, consequentemente, o consumo de drogas psicotrópicas, sendo estas um amplo grupo de medicamentos usados para tratar sintomas de transtornos mentais, como depressão, esquizofrenia, transtorno bipolar ou transtornos de ansiedade (National Institute of Mental Health, 2016).

Dentre este grupo de fármacos, os benzodiazepínicos são a principal classe de drogas psicoativas com ação nas funções do sistema nervoso central de mamíferos, sendo por isso amplamente consumido, registrando assim uma produção superior a 195 toneladas no ano de 2019 (INCB, 2021). Estes possuem efeitos farmacológicos como sedativo-hipnótico, ansiolítico, anticonvulsivante, antiepiléptico e relaxante muscular (CUNHA, DE ARAUJO e MARQUES, 2017)

A bibliografia relata que a maioria dos benzodiazepínicos, não podem ser completamente metabolizados no organismo, sendo então, excretados, resultando em uma ampla ocorrência em águas residuais municipais e hospitalares, e até mesmo em águas superficiais (SUBED e KANNAN, 2015; FERNÁNDEZ-RUBIO *et al.*, 2019). Assim, surgiu a necessidade de estudos buscando a aplicação de POAs para o abatimento destes contaminantes, como pode-se observar na Tabela 1.

Tabela 1. Aplicações de POAs na degradação de benzodiazepínicos em matrizes aquosas.

Processo	Composto alvo	Concentração Inicial	Matriz	Resultados	Referência
H ₂ O ₂ /UV	Mescla de 17 benzodiazepínicos	100 µg/L	Água	Até 100% *	YOU <i>et al.</i> , 2021
Foto-Fenton	Diazepam e Alprazolam	10 mg/L	Água	>90%	MITSIKA <i>et al.</i> , 2021
Cl/UV e Cl/ Simulação de Irradiação Solar	Diazepam	1 µM	Água	90,1 e 72,4%	YANG <i>et al.</i> , 2020.
TiO ₂ /Simulação de Irradiação Solar	Alprazolam	0,03 mmol/L	Água	42,3%	FINČUR <i>et al.</i> , 2019
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV-A	Mescla de 5 benzodiazepínicos	100 µg/L	Efluente urbano secundário	>90%	BOSIO <i>et al.</i> , 2019
TiO ₂ +Carvão/ Simulação de Irradiação Solar	Diazepam	100 µg/L	Água	97,5%	CUNHA <i>et al.</i> , 2019.

Processo	Composto alvo	Concentração Inicial	Matriz	Resultados	Referência
Foto-Fenton Solar	Mescla de contaminantes contendo Diazepam	500 µg/L	Efluente Sintético	100%	LUMBAQUE <i>et al.</i> , 2019
H ₂ O ₂ /UV	Alprazolam	1,3 a 3,5 x10 ⁻⁵ M **	Água	90%	ROMEIRO <i>et al.</i> , 2017
Plasma	Diazepam e Alprazolam	50 mg/L	Água	61 e 95%	RADULOVIC <i>et al.</i> , 2017

*Diferentes valores de eficiência para cada composto da mescla, chegando a 100% em alguns.

** Verificou-se a influência da concentração inicial na eficiência do processo.

Neste grupo o diazepam (Figura 1) é o fármaco mais conhecido e utilizado para tratar uma variedade de sintomas, incluindo ansiedade, insônia, crises epiléticas e convulsões. Tem-se que de 5 a 50% do que é ingerido deste medicamento é excretado como metabólitos, compostos parentais e outros conjugados (WEST e ROWLAND, 2012). Wang *et al.* (2017) relataram que no corpo humano, esse é metabolizado principalmente em nordiazepam, temazepam e oxazepam sendo os dois últimos, também, farmacologicamente ativos e usados como ansiolíticos, e do mesmo modo com risco potencial associado, podendo causar efeitos adversos ao meio ambiente.

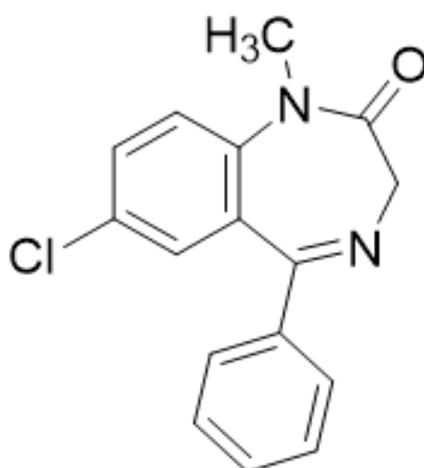


Figura 1. Estrutura molecular do Diazepam.

Fonte: Autor (2022).

Este fármaco tem sido amplamente detectado em águas residuais hospitalares, efluentes domésticos, águas superficiais e até mesmo de consumo humano (WANG *et al.*,

2017). Almeida *et al.* (2015) detectaram diazepam e seus metabólitos no efluente do Hospital de Santa Maria no Rio Grande do Sul, sendo este um indicativo de ocorrência em outras localidades, como constatado por Kosjek *et al.* (2012), que observaram diferentes concentrações em efluentes hospitalares na Eslovênia, além disso avaliou a eficiência dos sistemas de tratamento destas unidades, onde observou baixíssimas eficiências de remoção, até mesmo inferiores a 20%.

Quanto à toxicidade do diazepam, Yang *et al.* (2020), utilizando as dáfnias como organismo teste, observaram uma concentração efetiva para 50% dos organismos de 19,8 mg/L e 4,24 mg/L para efeito letal e crônico, respectivamente. Vale ressaltar que não foram encontrados estudos relatando sobre a fitotoxicidade desta substância - em sementes ou plantas em outros estágios de desenvolvimento – tendo, a maioria dos trabalhos, o foco no efeito tóxico para humanos.

3.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são eficientes alternativas tecnológicas para a remoção de poluentes com elevada toxicidade e recalcitrantes, o que inclui os contaminantes emergentes. De forma simplificada, esses processos buscam a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) *in situ*, como a principal espécie oxidante. Esse radical reage com a maioria dos contaminantes orgânicos, não havendo seletividade, e - a depender da complexidade da matriz a ser tratada – pode chegar a CO_2 , água e íons inorgânicos (SANTOS *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2016).

As propriedades químicas e físicas destas matrizes, inclusive dos contaminantes alvo, influenciam diretamente na eficiência do tratamento através de um POA, bem como na geração de radicais reativos (KORPE e RAO, 2021). A geração desses radicais pode ser alcançada através de vários processos, como por exemplo processo foto-Fenton (MITSIKA *et al.*, 2021) as reações CI/UV (YANG *et al.*, 2020) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (GUIMARÃES *et al.*, 2014), a fotocatalise heterogênea (DONG *et al.*, 2020) dentre outras várias tecnologias.

A seleção de um POA passa por diferentes critérios, podendo ser aplicado como pré-tratamento, melhorando a biodegradabilidade do efluente, ou pós-tratamento de um método convencional, para o polimento através da remoção de compostos recalcitrantes (KARRER *et al.*, 1997; OLLER *et al.*, 2011.). Uma das grandes vantagens dos POA é a

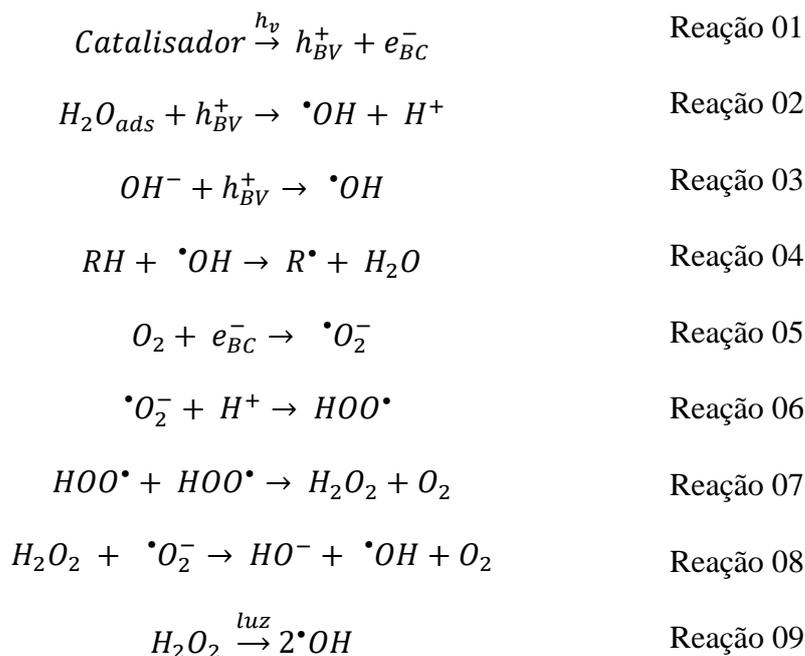
promoção de alterações nos compostos orgânicos, sendo capazes de levá-los à completa mineralização sem transferência de fase (como ocorre na precipitação química e na adsorção), reduzindo o passivo ambiental da destinação de um resíduo contaminado (CHENG *et al.*, 2016).

Korpe e Rao (2021) relatam diversas outras vantagens em comparação a outros métodos de tratamento químico ou biológico, como por exemplo, apresentarem taxas de reação mais rápidas, possuem a capacidade de tratar uma ampla gama de compostos orgânicos bem como vários inorgânicos, possuem aplicabilidade para a desinfecção, resultarem em uma baixíssima produção de lodo, dentre outras.

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Um desses POA é a fotocatálise heterogênea, uma reação química que tem como característica um catalisador sólido, semimetal, que com sua fotoativação gera sítios reativos que podem catalisar a degradação de contaminantes através de reações de oxirredução no meio (LI *et al.*, 2020). Estes catalisadores fazem com que as reações aconteçam com maior velocidade, sem sofrerem alterações químicas. Por isso, tais reações são denominadas reações catalíticas (LOPES e BIDOIA, 2011).

Esse processo acontece através da irradiação de luz sobre o catalisador que utiliza a energia do fóton ($h\nu$), quando esta se iguala ou excede a energia de *band gap* do mesmo, a energia absorvida induz fotoexcitação de elétrons que se movimentam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando um par de elétrons lacuna (e^-/h^+) (Reação 01), este pares fotogerados podem levar a movimentação das cargas para a superfície do catalisador, resultando em alto potencial redox, capazes de converter moléculas de água (H_2O) em radicais hidroxila ($\bullet OH$) (Reação 02) adsorvidas na superfície do catalisador ou por hidroxilas superficiais. Na Reação 05 é possível observar que os elétrons da banda de condução podem ser capturados pelo oxigênio, formando o radical superóxido ($\bullet O_2^-$), com a formação deste são desencadeadas diversas reações - como por exemplo a Reação 06 - levando à formação do peróxido de hidrogênio (Reação 07) e sua decomposição em outros produtos (Reações 08 e 09) (YOUNIS & KIM, 2020; LOPES e BIDOIA, 2011; CHONG *et al.*, 2010).



As moléculas formadas aceleram as reações de oxirredução convertendo os contaminantes orgânicos, geralmente, em compostos menos prejudiciais ao meio, como exemplifica o desenho esquemático da Figura 2.

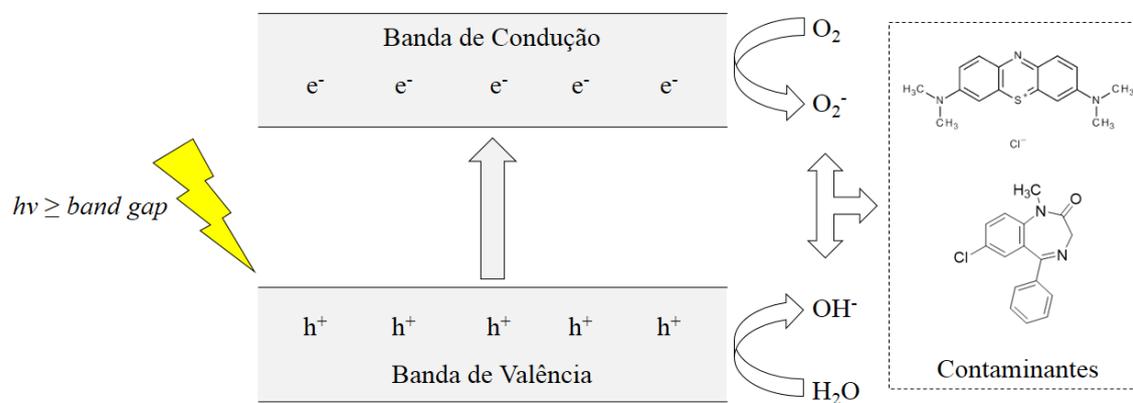


Figura 2. Desenho esquemático do processo de fotocatalise heterogenea.

Fonte: Autor (2022).

Estas reações podem ser prejudicadas ou favorecidas por alguns fatores, por exemplo, os sólidos suspensos influenciam negativamente pois reduzem a passagem de luz, e - a depender da sua composição - podem consumir os radicais formados. A eficiência do processo pode ser significativamente aumentada em condições ideais de pH, por causar alterações no comportamento do catalisador, bem como, influenciar na estabilidade dos

contaminantes. Características operacionais como, concentração inicial do contaminante, temperatura, intensidade e fonte de radiação, também são bastante significativas, levando-se sempre em consideração os objetivos do tratamento (RIBEIRO *et al.*, 2019; ANDREOZZI *et al.*, 1999).

A utilização da energia solar é uma grande vantagem tratando-se de processos fotocatalíticos, e tem obtido resultados promissores como uma forma eficaz na resolução do problema de escassez de energia e poluição ambiental (ZHOU e YUAN, 2021). Este processo ocorre através da conversão da energia solar em energia química, o que torna esta tecnologia bastante atrativa, uma vez que dispensa elevados gastos energéticos para a condução da reação fotocatalítica (SU *et al.*, 2019).

3.2.1.1 Heterojunção – Método Z-Scheme

Dentro da fotocatalise heterogênea o conhecimento a respeito do dióxido de titânio (TiO₂) é bem avançado, porém faz-se necessário o estudo de catalisadores alternativos pois este composto apresenta particularidades que dificultam sua aplicação como: alto custo, complexos preparos e um elevado valor de *band gap* (3,2 eV), limitando sua resposta ao espectro visível, como a luz solar, resultando em maiores gastos energéticos para ativação (ZHAO *et al.*, 2020; ALCARAZ *et al.*, 2020).

Esta situação se dá por ser muito difícil para um fotocatalisador de componente único apresentar simultaneamente uma grande faixa de absorção de luz e forte capacidade redox, porque para ampliar esta faixa de absorção é necessário estreitar o *band gap* do semicondutor, fato este incompatível com a forte capacidade redox, que está ligada a um semicondutor com um amplo *band gap* (LI *et al.*, 2016).

Neste cenário a modificação desses semicondutores tem sido amplamente estudada, além da produção de novos materiais, objetivando a melhoria sob a luz solar, que é uma alternativa altamente atrativa por reduzir os custos operacionais e aumentar a sustentabilidade do processo. Dentre as estratégias de modificação destes catalisadores, estão a dopagem (KIM e YONG, 2020), e a heterojunção (HE *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2020) buscando melhorar o aproveitamento da luz visível e o desempenho fotocatalítico dos materiais (HE *et al.*, 2020b).

Mais especificamente, as metodologias de heterojunção adotam a estratégia de combinar dois semicondutores para formar um fotocatalisador com as características desejáveis. Esta é uma das maneiras mais fáceis de melhorar o desempenho fotocatalítico de um semicondutor sob radiação solar, que acontece através da separação espacial causada nos pares de elétron-lacuna foto gerados através do acoplamento entre dois semicondutores (MONIZ *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2019; ZHOU e YUAN, 2021).

As metodologias tradicionais de heterojunção, a BC e a BV do semicondutor A são maiores do que as do semicondutor B (GAYA e ABDULLAH, 2008), com isso, os elétrons gerados na BC do semicondutor A migram para o BC do semicondutor B, o mesmo comportamento acontece com as lacunas na BV, isso devido ao alinhamento das bandas (Figura 3A). Como consequência disso, as reações de redução ocorrem para o semicondutor B com um potencial de redução mais baixo e para o semicondutor A com um potencial de oxidação mais baixo, reduzindo o potencial redox do fotocatalisadores gerados (XIAO, XIE e CAO, 2015).

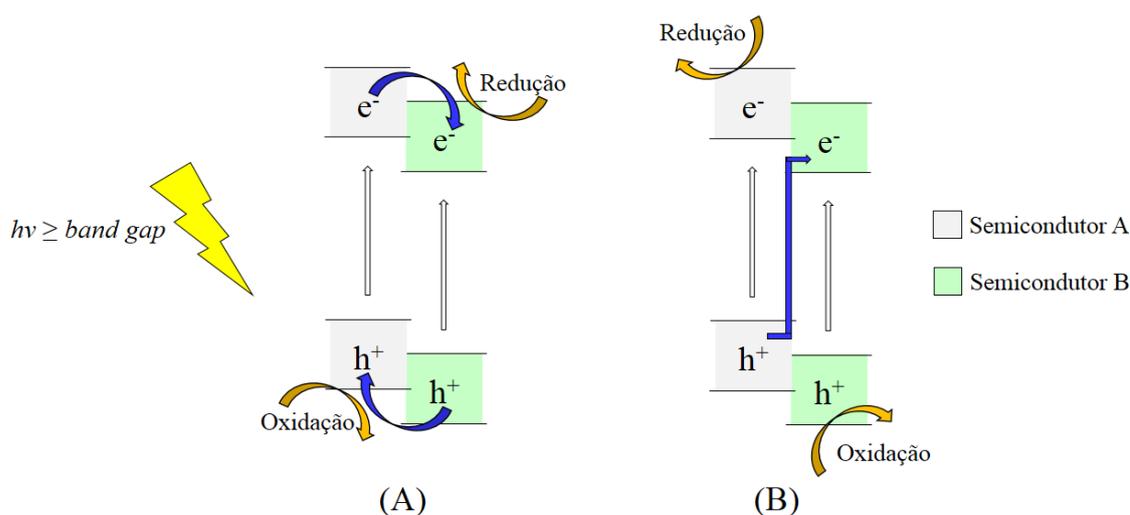


Figura 3. Desenho esquemático do mecanismo de separação de cargas nos métodos (A) heterojunção convencional e (B) Z-scheme.

Fonte: Adaptado de Low *et al.*, (2017).

Diante desta problemática, estudos foram desenvolvidos para solucionar este impasse, Yu *et al.* (2013) propôs a produção de um fotocatalisador através do método Z-scheme. Sua estrutura é semelhante à de um fotocatalisador de heterojunção convencional, mas seu mecanismo de migração de cargas é diferente (LI *et al.*, 2016) (Figura 3B). Para

isso utiliza-se um semicondutor A com uma maior BC (semicondutor redutor) e um semicondutor B com uma menor BV (semicondutor oxidativo) (ZHANG e MOHAMED, 2020). Assim, os elétrons lacuna gerados tem maior capacidade de serem mantidos, resultando em um potencial redox otimizado (LOW *et al.*, 2017).

3.3 Resíduos de pilhas alcalinas

O gerenciamento dos resíduos eletrônicos é um grande desafio contemporâneo, devido ao aumento na produção e consumo de eletroeletrônicos, associado ao descarte inadequado, o que resulta em diversos impactos ao ambiente. Segundo a STEP (Solving the E-waste Problem) uma iniciativa da Organização das Nações Unidas (ONU) em parceria com diversos governos e organizações não governamentais (ONG's) de todo o mundo, em seu levantamento de dados de 2019 mostra que Brasil tem uma produção per capita anual de 10,2kg destes resíduos.

Dentre os eletroeletrônicos os resíduos de pilhas alcalinas são bastante representativos. Estima-se que cerca de 40 bilhões destas sejam consumidas anualmente em todo o mundo (MYLARAPPA *et al.*, 2019). Por serem células primárias, as pilhas alcalinas esgotam-se e são descartadas rapidamente, produzindo uma grande quantidade de resíduo, caracterizando um desperdício e uma ameaça ao ambiente, devido à composição de sua pasta eletrolítica rica em Zinco (Zn) e Manganês (Mn) além de traços de outros metais tóxicos, como Mercúrio (Hg) e Cobre (Cu), sendo, por isso, considerado resíduo perigoso (MYLARAPPA *et al.*, 2017; LIU, 2018). Sua estrutura varia a depender do fabricante, uma estrutura bastante comum é a apresentada na Figura 4.

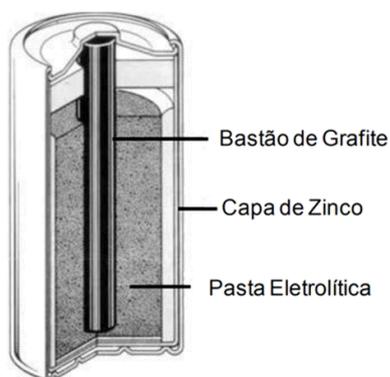


Figura 4. Estrutura física das pilhas alcalinas.

Fonte: Adaptado de Neto (2015).

Boa parte destas pilhas, após o consumo é descartada incorretamente, tendo como destino lixões ou mesmo, encaminhadas juntos com outros resíduos para os aterros sanitários. Outra parte é incinerada ou exportada ilegalmente para países em desenvolvimento, onde muitas vezes acontece o desmantelamento destas baterias por comunidades locais, representando assim um alto risco à saúde e ao ambiente (MAROUFI *et al.*, 2018).

Entre os riscos, em ambientes aquáticos a alta absorção de Zn por peixes interrompe a assimilação de cálcio, resultando em hipocalcemia e morte (MCRAE *et al.*, 2016). Em humanos, a inalação de óxido de zinco causa sintomas agudos como febre, dor muscular, náusea, fadiga e problemas respiratórios, em caso de exposição prolongada causa panbronquiolite (TANONG *et al.*, 2017). Com relação ao Mn, em determinadas concentrações pode levar a sérios agravos à saúde, como mau funcionamento do sistema reprodutor e do sistema nervoso central, ataxia etc. (OMS, 2001). A contaminação ambiental causada pelos compostos supracitados ocorre, majoritariamente, pelo excessivo e incorreto descarte de resíduos de pilhas alcalinas na natureza (GALLEGOS *et al.*, 2017).

Através de processos adequados, valiosos recursos podem ser recuperados e reutilizados nas diversas aplicações destes materiais (LIU, 2018). Assim, a reciclagem de compostos metálicos extraídos de pilhas alcalinas torna-se um gargalo, resultando não somente em benefícios ambientais e à saúde humana, mas também gerando ganhos econômicos. De acordo com London Metal Exchange (LME, 2020), o valor de mercado do Zn em janeiro de 2022 é de 3,7 US\$/kg.

O ânodo das baterias alcalinas, composto por uma mistura de óxido e hidróxido de Zn e Mn, pode ser recuperado e utilizado como matéria-prima para a síntese de diversos compostos (GALLEGOS *et al.*, 2018). Por isso, nos últimos anos grandes esforços têm se concentrado na recuperação de recursos de resíduos de pilhas alcalinas, pois estão amplamente disponíveis e os custos do seu descarte adequado são bastante elevados, tornando ainda mais atrativa a reciclagem (MORAIS *et al.*, 2020).

Uma das possibilidades de reciclagem dos resíduos de pilhas alcalinas é utilização como matéria prima para síntese de catalisadores heterogêneos; diferentes catalisadores vêm sendo sintetizados a partir destes resíduos atualmente, principalmente através de processos hidrometalúrgicos (GALLEGOS *et al.*, 2018; LIU, 2018).

3.3.1 Catalisadores a partir de resíduos de pilhas alcalinas: Uma revisão bibliométrica e sistemática

3.3.1.1 Metodologia *ProKnow-C*

Com o objetivo de selecionar um portfólio bibliográfico relevante e com reconhecimento científico sobre a utilização de resíduos de pilhas alcalinas para a síntese, de catalisadores aplicados à fotocatalise heterogênea foram realizadas buscas sistematizadas e filtragens de artigos através da metodologia *Knowledge Development Process – Constructivist (ProKnow-C)*, que contempla a seleção do portfólio bibliográfico e as análises bibliométrica e sistêmica do mesmo. Esta metodologia vem sendo amplamente utilizada na sistematização de pesquisas bibliográficas em diferentes pesquisas de várias áreas do conhecimento (MACIEL, LEDESMA e JUNIOR, 2021; DE CARVALHO *et al.*, 2020; LINDARES *et al.*, 2019).

3.3.1.2 Seleção de artigos do portfólio final

A busca dos artigos iniciou-se por meio da determinação dos eixos de pesquisa (eixo I: tipo de POA aplicado, eixo II: origem do catalisador) e das palavras-chave associadas a cada um (palavra-chave do eixo I: heterogeneous photocatalysis, palavra chave do eixo II: spent alkaline batteries), sendo assim construída a seguinte string de busca: "photocatalytic" or "catalytic process" or "heterogeneous processes" or "photocatalysts" AND "spent alkaline batteries" or "waste alkaline batteries" or " Zn/C batteries" or "wasted batteries" or "waste batteries" or "spent Zn–MnO₂ batteries" or "Zn-Mn batteries". Para as buscas, foram utilizadas as bases de dados *Scopus* e *Web of Science*, considerando como critério artigos que possuíssem as strings definidas em seus títulos, resumos ou palavras-chave. Por se tratar de um tema novo, não foi definida um intervalo de tempo, podendo assim extrair informações desde os primeiros trabalhos.

A execução das buscas, resultou em um portfólio bruto constituído por 31 artigos, sendo 15 artigos na *Scopus*, e 16 artigos na *Web of Science*. Os resultados obtidos foram exportados no formato BibTeX para o gerenciador bibliográfico Mendeley, no qual foi feita a filtragem do deste portfólio, sendo realizada seguindo as sete etapas sistematizadas definidas no método *ProKnow-C*, resultando em um portfólio bibliográfico final composto

por 12 artigos. Estas etapas, bem como o número de artigos excluídos em cada uma delas podem ser observados no esquema da Figura 5.

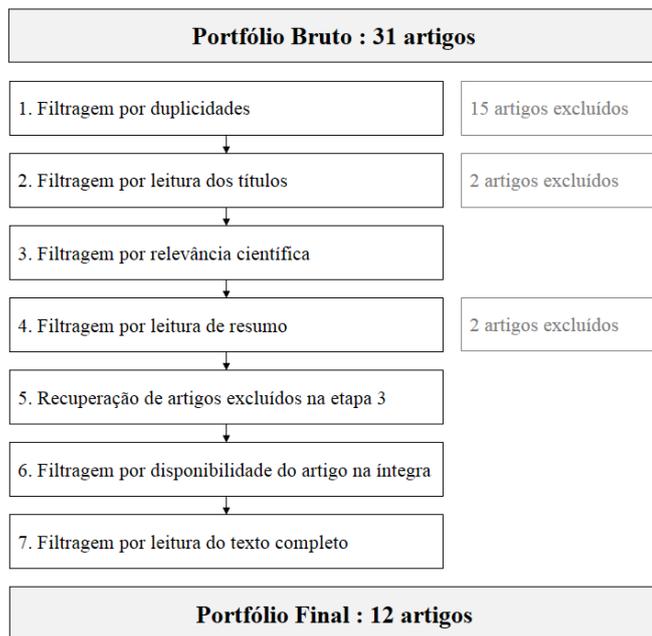


Figura 5. Representação esquemática das etapas de seleção e filtragem do portfólio bruto para obtenção do portfólio final.

Fonte: Autor (2022).

Vale destacar que decidiu-se não excluir artigos por relevância científica tendo como embasamento a particularidade e contemporaneidade da temática. O portfólio final, ordenado em escala temporal, pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Portfólio bibliográfico final sobre fotocatalise heterogênea com catalisadores sintetizados a partir de pilhas alcalinas pós consumo.

Autores	Ano	Título	Periódico	País
Qu, J.; Feng, Y.; Zhang, Q.; Cong, Q.; Chunqiu, L.; Yuan, X.	2015	A new insight of recycling of spent Zn-Mn alkaline batteries: Synthesis of $Zn_xMn_{1-x}O$ nanoparticles and solar light driven photocatalytic degradation of bisphenol A using them	Journal of Alloys and Compounds	China
Mylarappa, M.; Venkata Lakshmi, V.; Vishnu Mahesh, K. R.; Nagaswarupa, H. P.; Raghavendra, N.	2017	Synthesis and characterization of Mn-ZnFe ₂ O ₄ and Mn-ZnFe ₂ O ₄ /rGO nanocomposites from waste batteries for photocatalytic, electrochemical and thermal studies	Materials Research Express	India

Autores	Ano	Título	Periódico	País
Gallegos, M. V.; Aparicio, F.; Peluso, M. A.; Damonte, L. C.; Sambeth, J. E.	2018	Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries	Materials Research Bulletin	Argentina
Maroufi, S.; Nekouei, R. K.; Assefi, M.; Sahajwalla, V.	2018	Waste-cleaning waste: synthesis of ZnO porous nano-sheets from batteries for dye degradation	Environmental Science And Pollution Research	Austrália
Mylarappa, M.; Venkata Lakshmi, V.; Vishnu Mahesh, K. R.; Nagaswarupa, H. P.; Raghavendra, N.	2019	Recovery of Mn-Zn ferrite from waste batteries and development of rGO/Mn-Zn ferrite nanocomposite for water purification	Materials Today: Proceedings	India
Li, R.; Hu, H.; Ma, Y.; Liu, X.; Zhang, L.; Zhou, S.; Deng, B.; Lin, H.; Zhang, H.	2020	Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe ₂ O ₄ under visible light	Journal Of Cleaner Production	China
Alcaraz, L.; Jimenez-Relinque, E.; Plaza, L.; Garcia-Diaz, I.; Castellote, M.; Lopez, F. A.	2020	Photocatalytic Activity of Zn _x Mn _(3-x) O ₍₄₎ Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries	Frontiers In Chemistry	Espanha
Morais, V. S.; Barrada, R. V.; Moura, M. N.; Almeida, J. R.; Moreira, T. F. M.; Gonçalves, G. R.; Ferreira, S. A. D.; Lelis, M. F. F.; Freitas, M. B. J. G.	2020	Synthesis of manganese ferrite from spent Zn-MnO ₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes	Journal Of Environmental Chemical Engineering	Brasil
Zhao, Z.; Shen, B.; Hu, Z.; Zhang, J.; He, C.; Yao, Y.; Guo, S. Q.; Dong, F.	2020	Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with TiO ₂ to construct a novel Z-scheme photocatalytic system	Journal Of Hazardous Materials	China
Raghavendra, N.; Nagaswarupa, H. P.; Shekhar, T. R.S.; Mylarappa, M.; Surendra, B. S.; Prashantha, S. C.; Ravikumar, C. R.; Kumar, M. R. A.; Basavaraju, N.	2021	Development of clay ferrite nanocomposite: Electrochemical, sensors and photocatalytic studies	Applied Surface Science Advances	India
Huang, H.; Feng, W.; Niu, Z.; Qin, X.; Liu, X.; Shan, B.; Liu, Y.	2022	Structural, optical and photocatalytic properties of magnetic recoverable Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @Zn _{0.9} Mn _{0.1} O heterojunction prepared from waste Mn-Zn batteries	Journal Of Environmental Management	China
Niu, Z. Tao, X.; Huang, H.; Qin, X.; Ren, C.; Wang, Y.; Shan, B.; Liu, Y.	2022	Green synthesis of magnetically recyclable Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @Zn _(1-x) Mn _x S composites from spent batteries for visible light photocatalytic degradation of phenol	Chemosphere	China

3.3.1.3 Análise bibliométrica do portfólio final e suas referências

Conforme preconizado no método adotado, o portfólio bibliográfico final foi submetido à uma análise bibliométrica, assim como as referências dos artigos que compõem este portfólio. Nesta etapa, foram considerados os seguintes aspectos: i) tempo, ii) autores, iii) periódicos, iv) palavras-chave, v) países de maior destaque. As análises de co-citação de periódicos e de autores nas referências do portfólio bibliográfico e a análise de co-ocorrência de palavras-chave foram realizadas no software *VOSviewer*.

Como já comentado, é um tema novo, e por isso não foi definida uma delimitação temporal nas buscas realizadas, porém diante dos trabalhos obtidos observa-se que o início das pesquisas sobre o tema ocorreu no ano de 2015 (Figura 6), seguindo uma tendência de crescimento no número de publicações, tendo seu pico no ano de 2020 com quatro publicações, no ano de 2021 houve uma queda, que pode estar relacionada a pandemia da covid-19, porém observa-se que mesmo o levantamento sendo feito em janeiro de 2022, as publicações do corrente ano já mostram uma tendência em retomada da pesquisa sobre o tema.

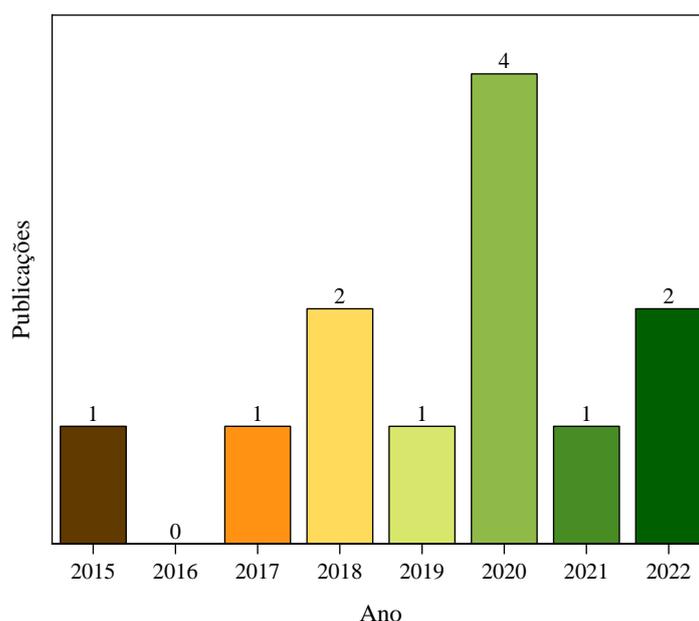


Figura 6. Distribuição temporal dos artigos do portfólio bibliográfico final.

Fonte: Autor (2022).

O portfólio bibliográfico final resultou em uma listagem de 67 autores, sendo os mais prolíficos Mylarappa M., Nagaswarupa H. P. e Raghavendra N., sendo estes, autores

de 3 trabalhos dentre os 12. Quanto às referências citadas no portfólio final, o autor mais citado foi Gupta V. K. com 10 citações, obtendo assim destaque, como pode-se observar na Figura 7.

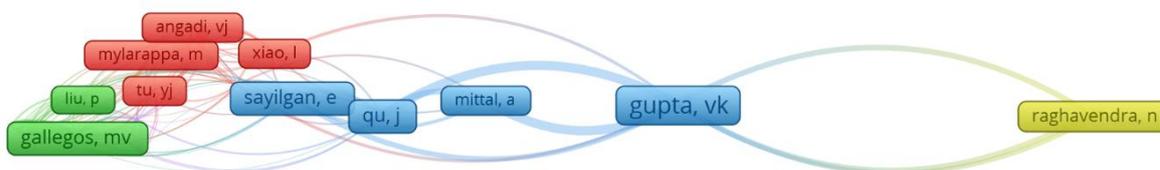


Figura 7. Autores mais citados nas referências do portfólio bibliográfico final, considerando um número mínimo de citações igual a 3.

Fonte: Autor através do software *VOSviewer* (2022).

Quanto aos periódicos, cada artigo do portfólio final foi publicado em um periódico diferente, porém analisando as referências do portfólio final, nestes mesmos periódicos, observa-se uma diferenciação, sendo o mais observado o *journal of alloys and compounds* com 24 ocorrências, seguido do *journal of environmental chemical engineering* com 13 (Figura 8).

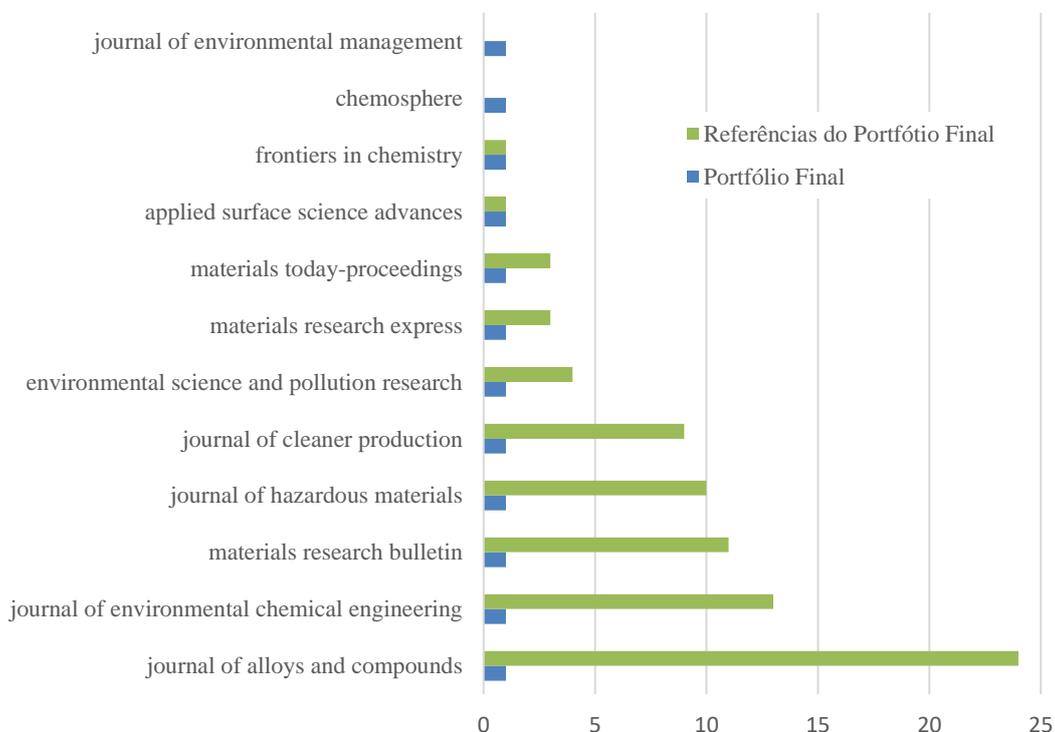


Figura 8. Periódicos de destaque no portfólio bibliográfico final e de suas referências.

Fonte: Autor (2022).

Em relação às palavras-chave utilizadas pelos autores do portfólio final, observou-se uma heterogeneidade bem grande, pelo fato de que a presente análise não levou em consideração o catalisador a ser sintetizado e sim a matéria prima, além de não levar em consideração o contaminante ou matriz aquosa a ser tratada. Assim, a palavra chave mais citada foi “photocatalysis”, com 4 ocorrências, seguida de “Mn-Zn ferrite” com 3 ocorrências, sendo esta segunda destacada como frequente pois muitos dos trabalhos listados utilizam métodos de extração dos metais das pilhas para síntese de ferritas. Vale destacar também que a nomenclatura utilizada para as pilhas varia muito entre os artigos, por isso nenhum termo teve grande destaque dentre as palavras chave. A nuvem formada com as palavras chave das referências do portfólio final está na Figura 9.

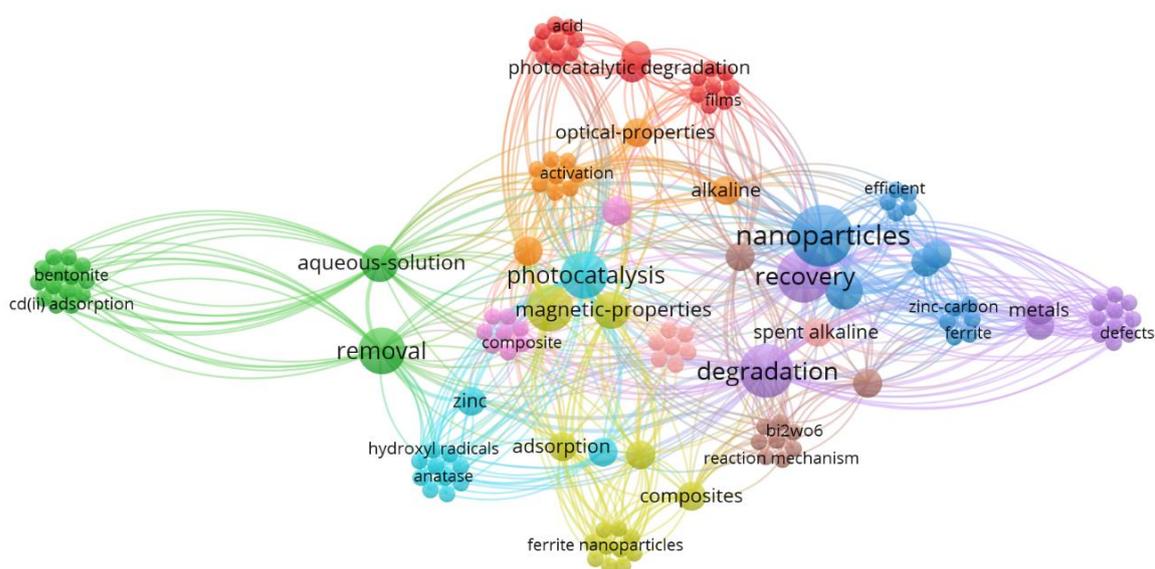


Figura 9. Palavras chave mais citadas nas referências do portfólio bibliográfico final.

Fonte: Autor através do software *VOSviewer* (2022).

Em relação à representação dos países dentro do portfólio final, observa-se que a China lidera as pesquisas sobre o tema com 5 artigos, seguida da Índia com 3 artigos, enquanto Argentina, Austrália, Brasil e Espanha com 1 artigo, como pode-se observar especialmente na Figura 10. Considerando as referências do portfólio, nestes mesmos países, a China continua liderando com 43, seguida pelo Brasil com 13, Argentina com 11, Índia com 7, Austrália com 4 e Espanha com 1 referência.

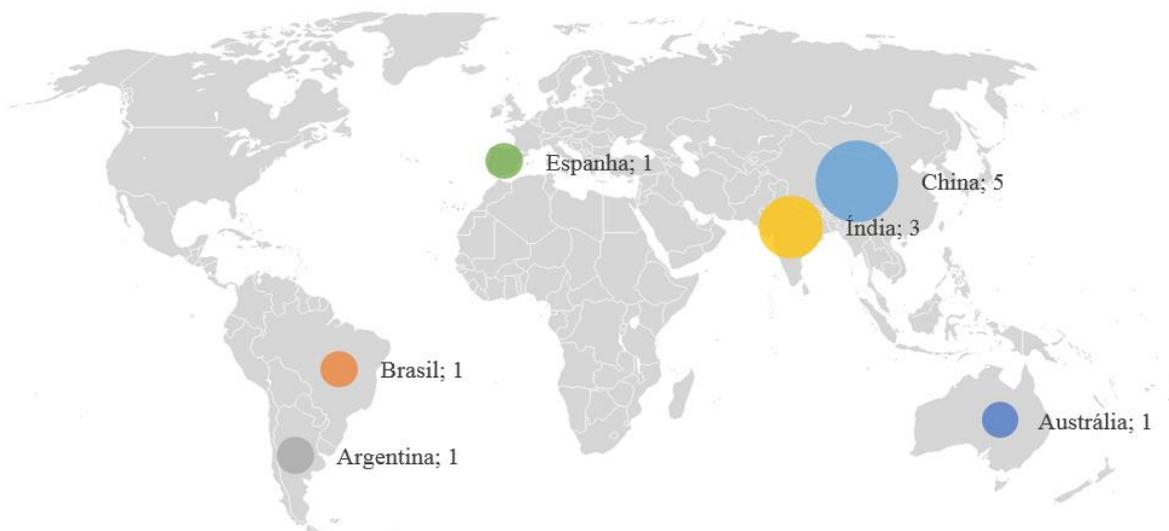


Figura 10. Distribuição geográfica do número de publicações por país no portfólio bibliográfico final.

Fonte: Autor (2022).

O portfólio bibliográfico final contém um total de 635 referências do tipo artigo, distribuídas em 253 periódicos diferentes, tendo maior destaque o *Applied Catalysis B: Environmental* com 38 ocorrências.

Portanto, a presente análise bibliométrica revelou as principais tendências quantitativas no que diz respeito à produção e aplicação de fotocatalisadores heterogêneos a partir de resíduos de pilhas alcalinas, podendo assim ser utilizada para nortear os pesquisadores do tema, por exemplo, sobre quais periódicos submeterem seus artigos científicos, como também a potenciais parcerias para o desenvolvimento de novas pesquisas.

3.3.1.4 Análise sistemática do portfólio bibliográfico final

Com o objetivo de verificar o estado da arte e as lacunas a respeito da aplicação de fotocatalisadores heterogêneos a partir de resíduos de pilhas alcalinas, foi realizada uma análise sistêmica do conteúdo desses artigos, por meio de lentes previamente estabelecidas. As lentes de análise que nortearam a investigação estão relacionadas às características dos processos de reaproveitamento dos resíduos de pilhas alcalinas para a obtenção de fotocatalisadores heterogêneos e sua durabilidade.

Com isso, foram definidas três lentes de análise: i) utilizou-se algum método de purificação do resíduo? ii) há adição de outros metais ou óxidos metálicos para obtenção do catalisador? e iii) Os trabalhos fizeram teste de reciclo dos catalisadores obtidos?

i) Utilizou-se algum método de purificação do resíduo?

É recorrente na literatura, não só em relação a fotocatalise heterogênea, a recuperação de compostos que constituem os resíduos eletroeletrônicos para produção de novos materiais, principalmente através de processos hidrometalúrgicos, envolvendo a dissolução e purificação destes metais (LIU, 2018). Assim a presente lente buscou verificar se os trabalhos contidos no portfólio bibliográfico final seguiam esta mesma tendência.

Submetendo o portfólio a tal análise constatou-se que apenas Zhao *et al.* (2020) não utilizou nenhum método de purificação, utilizando o resíduo diretamente como catalisador, passando apenas por processos físicos. A maioria dos trabalhos utiliza uma dissolução química com ácido sulfúrico (H₂SO₄) seguida de uma precipitação (QU *et al.*, 2015; MYLARAPPA *et al.*, 2017; GALLEGOS *et al.*, 2018; MYLARAPPA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020; RAGHAVENDRA *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2022; NIU *et al.*, 2022). Maroufi *et al.* (2018) também fez uso de uma lixiviação ácida, porém esta foi conduzida com ácido nítrico (HNO₃), enquanto Alcaraz *et al.* (2020) e Morais *et al.* (2020) fizeram uso do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) associado a um outro ácido sendo ácido clorídrico (HCl) e HNO₃, respectivamente.

Observa-se que os onze trabalhos que fizeram uso da purificação, tinham interesse em diferentes compostos, sendo três deles o Zn (GALLEGOS *et al.*, 2018; MAROUFI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020), dois o Mn (MORAIS *et al.*, 2020; RAGHAVENDRA *et al.*, 2021), enquanto os demais (seis trabalhos) estavam interessados em ambos os compostos (QU *et al.*, 2015; MYLARAPPA *et al.*, 2017; MYLARAPPA *et al.*, 2019; ALCARAZ *et al.* 2020; HUANG *et al.*, 2022; NIU *et al.*, 2022).

Nota-se que estes trabalhos não analisaram se a metodologia adotada para a purificação dos resíduos é viável frente à aquisição do composto comercialmente, mostrando vantagens e desvantagens do processo. Também não se constata a busca por uma simplificação nos métodos de obtenção de catalisadores, tornando assim o método mais acessível.

ii) Há adição de outros metais ou óxidos metálicos para obtenção do catalisador?

Observou-se uma tendência de uso dos metais extraídos dos resíduos, serem adicionados a outros compostos; oito dos doze trabalhos fizeram a adição de outros metais ou óxidos para produzir o catalisador utilizado (MYLARAPPA *et al.*, 2017; MYLARAPPA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020; MORAIS *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020; RAGHAVENDRA *et al.*, 2021; HUANG *et al.*, 2022; NIU *et al.*, 2022). Destes oito trabalhos, sete objetivavam a produção de ferritas, sendo necessária a adição do ferro à composição do catalisador, que foi feita através de cloreto de ferro (FeCl_3) (MORAIS *et al.*, 2020), sulfato de ferro II (FeSO_4) (MYLARAPPA *et al.*, 2017; MYLARAPPA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020; RAGHAVENDRA *et al.*, 2021) ou sulfato de ferro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (HUANG *et al.*, 2022; NIU *et al.*, 2022). Zhao *et al.* (2020) diferenciou-se dos demais pois fez a adição de TiO_2 ao resíduo de pilha produzindo um catalisador misto através de uma heterojunção.

Os outros quatro trabalhos não fizeram a adição de outros metais ou óxidos para produção do catalisador (QU *et al.*, 2015; GALLEGOS *et al.*, 2018; MAROUFI *et al.*, 2018; ALCARAZ *et al.* 2020). Enquanto Gallegos *et al.* (2018) e Maroufi *et al.* (2018) trabalharam para a obtenção do óxido de zinco (ZnO), Qu *et al.* (2015) e Alcaraz *et al.* (2020) buscavam a obtenção de óxidos mistos de Zn e Mn.

Nesta lente nota-se uma tendência de reciclagem dos resíduos, ou seja, as metodologias proporcionam alterações físico-químicas nas propriedades destes materiais, incluindo assim mais processos e operações, no qual elevam-se os gastos energéticos e com outros insumos, dificultando a valorização do resíduo através da sua aplicação direta.

iii) Os trabalhos fizeram teste de reciclo dos catalisadores obtidos?

Tratando-se de um catalisador oriundo de um resíduo, além da efetividade deste em sua atividade fotocatalítica surge também a necessidade de avaliar se este material consegue manter as suas propriedades ao longo de diferentes ciclos de tratamento, para tornar-se viável.

Dos doze trabalhos do portfólio final, oito não realizaram testes de reciclo dos catalisadores produzidos (QU *et al.*, 2015; GALLEGOS *et al.*, 2018; MAROUFI *et al.*,

2018; MYLARAPPA *et al.*, 2019; ALCARAZ *et al.* 2020; MORAIS *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020; RAGHAVENDRA *et al.*, 2021).

Ao passo que os outros quatro o fizeram; Mylarappa *et al.* (2017) e Niu *et al.* (2022) constataram uma estabilidade das ferritas de Zn e Mn obtidas por cinco ciclos, assim como Li *et al.* (2020) com a ferrita de Zn. A ferrita de Zn e Mn produzida por Huang *et al.* (2022) alcançou seis ciclos mantendo a sua atividade fotocatalítica.

Tais informações são de suma importância para, no futuro, novos trabalhos preencherem uma lacuna ao analisarem comparativamente os benefícios da purificação destes resíduos, contrapostos ao resíduo bruto aplicado diretamente em processos fotocatalíticos, o que possibilitará uma análise econômica que leve em consideração a eficiência e a durabilidade dos catalisadores.

Uma representação esquemática da análise sistêmica do portfólio bibliográfico pode ser observada na Figura 11, em que possibilita a visualização do fato de que um único artigo não utilizou um método de purificação do resíduo de pilhas alcalinas, sendo que o mesmo fez a adição de outros compostos para sua aplicação. Assim, observa-se uma lacuna quanto a aplicação direta destes resíduos em processos de fotocatalise heterogênea, visando proporcionar as condições ideais para otimização dos resultados com estes materiais.

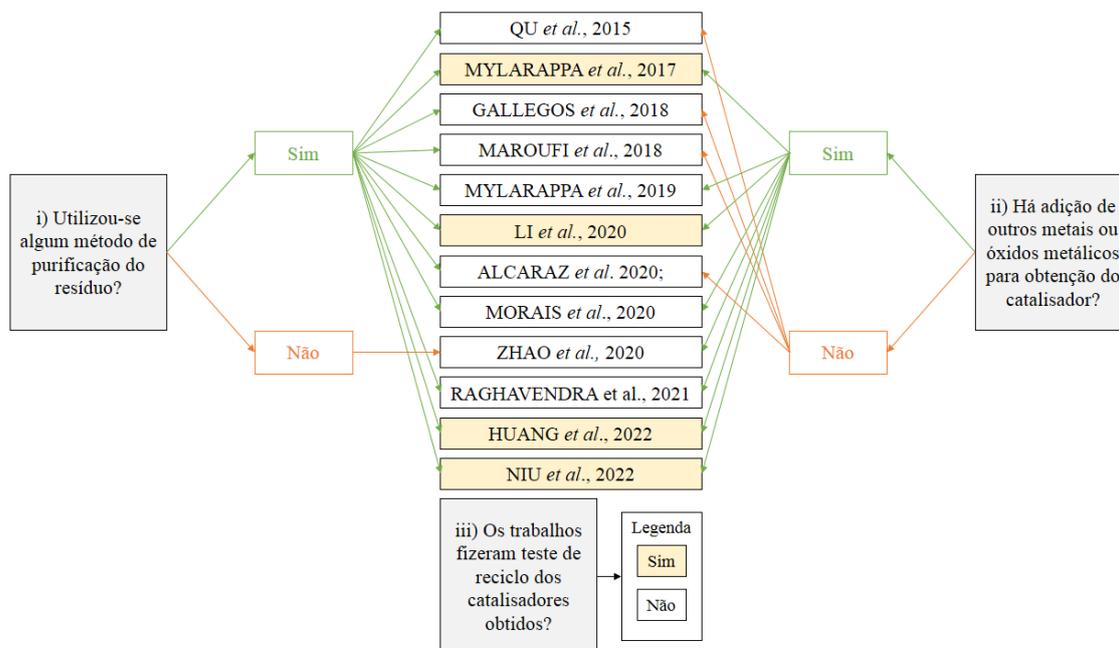


Figura 11. Representação esquemática da análise sistêmica do portfólio bibliográfico final.

Fonte: Autor (2022).

3.4 Planejamento de Experimentos

O procedimento estatístico conhecido como planejamento de experimentos, trazido do inglês *design of experiments* (DoE), é uma abordagem extremamente eficaz para planejar e analisar processos (WEISSMAN e ANDERSON, 2015). Uma grande vantagem de sua aplicação é que, associada a análise de variância (ANOVA) e outros testes estatísticos, esta metodologia tem a capacidade de determinar a significância das variáveis testadas bem como descrever seus efeitos principais e as interações nas respostas (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019). Estes dados fornecem o embasamento necessário para as etapas seguintes de aplicação e otimização do processo.

Segundo Karimifard e Moghaddam (2018), os softwares mais utilizados são Minitab, Design Expert, Statistica e o MATLAB. Estes diferentes softwares podem ser utilizados na execução das diferentes metodologias de DoE, que podem variar desde arranjos muito simples como os fatoriais fracionados, passando por superfícies de respostas chegando até a projetos mais avançados como parâmetros robustos (BACCHI *et al.*, 2010).

O objetivo destas metodologias é minimizar o número de amostras, tornando o processo de experimentação mais econômico, além de desenvolver um modelo matemático consistente que explique o comportamento real de um determinado processo, possibilitando assim a determinação da região de ótimo (CHELLADURAI *et al.*, 2021). Os passos práticos de aplicação destas metodologias são:

- I. Definição do objetivo;
- II. Definição das variáveis de entrada (ou fatores) e seus níveis;
- III. Definição das respostas;
- IV. Escolha da metodologia;
- V. Determinação dos experimentos a serem realizados;
- VI. Execução e coleta de dados;
- VII. Análise dos dados obtidos através do software estatístico;
- VIII. Validação da otimização.

3.4.1 Superfície de Resposta

Os arranjos de superfície de resposta, sendo uma das metodologias do DoE, unem técnicas estatísticas e matemáticas para modelar um processo, através de um conjunto de

dados, com o objetivo de fornecer boas previsões estatísticas a partir de uma equação polinomial. Este arranjo tem sido amplamente aplicado em processos que várias variáveis afetam as respostas, buscando encontrar valores destas variáveis que resultem no melhor desempenho do sistema (IFTIKHAR *et al.*, 2020).

As principais metodologias para obtenção de superfícies de resposta são *central composite design* (CCD), *Box-Behnken design* (BBD), e *Doehlert design* (DD), porém dentre estes o CCD tem tido destaque por ser o mais utilizado, e também por ser descrito como altamente eficaz (KARIMIFARD e MOGHADDAM, 2018).

O CCD, em português delineamento experimental do composto central, é conceitualmente dividido em três partes: um arranjo fatorial (permite a geração de dados para os testes de hipóteses); pontos centrais (elemento de que possibilitam a avaliação da curvatura na região experimental); e um arranjo adicional onde os pontos experimentais estão a uma distância α dos pontos centrais, denominados pontos axiais (capazes de estimar os efeitos quadráticos observados) (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019). A Figura 12 ilustra espacialmente a amostragem de um CCD com duas e três variáveis.

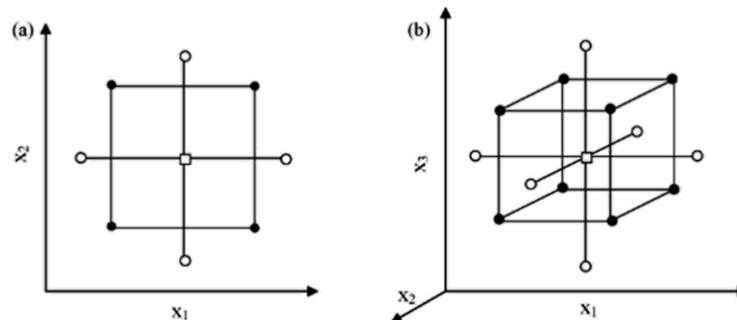


Figura 12. Estrutura do CCD para (a) duas variáveis e (b) três variáveis. (•) pontos fatoriais, (◦) pontos axiais e (◻) ponto central.

Fonte: BEZERRA *et al.*, 2008.

A execução de um CCD requer um número de amostras (N) que é o resultado da Equação 01 a seguir, onde k é o número variáveis e c_p é o número de réplicas do ponto central. O CCD se difere em diferentes formas de aplicação através da alteração no valor de α , porém é desejável que este valor siga a Equação 02, o que configura um arranjo rotativo - conhecido como delineamento experimental do composto central rotacional (DCCR) – esta configuração reduz a variância prevista por apresentar uma região

experimental esférica com todas as amostras possuindo a mesma distância do ponto central (BEZERRA *et al.*, 2008).

$$N = k^2 + 2 \times k + c_p \quad \text{Equação 01}$$

$$\alpha = 2^{k/4} \quad \text{Equação 02}$$

Um CCD é capaz de modelar uma equação polinomial de segunda ordem, conforme mostrado na Equação 03. Esta é capaz de fazer boas previsões da resposta (Y), através dos seus coeficientes, sendo a_0 a média das respostas; a_i , a_{ii} e a_{ij} os coeficientes de resposta. O segundo termo representa o efeito linear; o terceiro, o efeito de segunda ordem e o quarto as interações (CHELLADURAI *et al.*, 2021).

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j=1, j \neq i}^k a_{ij} x_i x_j \quad \text{Equação 03}$$

Com o modelo em mãos é possível compreender com clareza o comportamento do objeto de estudo, reduzindo a tentativa e erro na metodologia experimental, e então, a partir disso aplicar ferramentas de otimização para a melhoria do desempenho de um processo, objetivando a obtenção dos melhores resultados possíveis (IFTIKHAR *et al.*, 2020).

3.4.2 Otimização – Método *Desirability*

Encontrar a condição ótima de uma única resposta em determinado experimento pode ser uma análise simples, podendo ser feita até mesmo graficamente, porém, quando se tem múltiplas respostas, a depender do comportamento das superfícies, encontrar uma intersecção satisfatória entre as respostas torna-se uma atividade complexa. Assim, algumas metodologias buscam a combinação das diversas respostas em uma única função matemática, para que ao determinar a faixa de valores ideais para cada variável, esta satisfaça simultaneamente, tanto quanto possível, todas as respostas consideradas (BEZERRA *et al.*, 2019).

Nestas situações, o método *Desirability* - ou função D - tem sido o mais utilizado. A função é construída partindo do fato que o resultado do processo tem diversas características (as respostas), e o objetivo é encontrar condições que atendam o “desejável”

em todas as respostas envolvidas, e ao mesmo tempo, forneçam a melhor resposta conjunta (FERREIRA *et al.*, 2018; NOVAES *et al.*, 2016;).

Para isso é criada uma função individual (d_i), para cada resposta com seus critérios próprios para otimização, podendo ser maximização, minimização ou um alvo (valor específico). As funções podem assumir valores entre 0 (resposta indesejável) e 1 (resposta ideal). Por fim, as diversas funções individuais são combinadas em uma função única chamada função global (D), para encontrar a melhor solução conjunta, esta função pode ser representada graficamente; quando essa representação apresenta curvatura com topo achatado na superfície do gráfico, pode-se concluir que a otimização gerou uma solução robusta (BERA e MUKHERJEE, 2018; CANDIOTI *et al.*, 2014).

Uma grande vantagem do método *Desirability* é sua flexibilidade para se ajustar às formas da função a cada resposta, além de possibilitar a aplicação de várias ferramentas para moldar cada resposta de acordo frente a suas diversas condições, estabelecendo restrições e até mesmo pesos e importâncias diferentes para cada resposta (BEZERRA *et al.*, 2019; BERA e MUKHERJEE, 2018; CANDIOTI *et al.*, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Pré-processamento das pilhas alcalinas pós-consumo

As pilhas utilizadas no presente trabalho foram doadas durante o primeiro semestre de 2021 pelo Programa de Educação Tutorial (PET) de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins (UFT), que possui um projeto de coleta de pilhas e baterias pós consumo no campus universitário de Palmas.

As pilhas pós consumo obtidas foram separadas por marca e modelo, sendo selecionadas para dar seguimento ao trabalho a *Panasonic Super Hyper* (SH) (Figura 13) e a *Panasonic Alkaline* (AK) (Figura 14). Esta seleção foi feita em virtude da disponibilidade, bem como, pela diferença em suas estruturas e composições, em seguida foi feita a abertura e separação dos seus constituintes.



Figura 13. Fluxograma dos constituintes das pilhas SH.

Fonte:Autor (2022).



Figura 14. Fluxograma dos constituintes das pilhas AK.

Fonte: Autor (2022).

Após a remoção mecânica da pasta eletrolítica, a mesma foi macerada, lavada com água destilada em um agitador magnético e então filtrada em papel filtro quantitativo e, seca em estufa a 105°C por 10 h (ZHAO *et al.*, 2020).

4.2 Produção dos Catalisadores

Os primeiros catalisadores a serem produzidos e testados foram os catalisadores mistos da pasta eletrolítica das pilhas SH com o dióxido de titânio (TiO_2) denominado TiO_2SH . Este catalisador obtido por meio de uma heterojunção pelo método *Z-Scheme* a partir de uma adaptação da metodologia de Zhao *et al.* (2020), em que foi feita uma mistura da pasta eletrolítica com o TiO_2 com adição de etanol 98% sob agitação em um agitador magnético durante 6 horas e seca em estufa a 100°C por 2h, e então calcinado a 500°C durante 4h em forno mufla. Para verificar qual a melhor proporção entre os compostos, a mistura foi feita em diferentes teores, em termos de porcentagem da pasta eletrolítica SH no catalisador (0, 20, 40, 60, 80 e 100), obtendo assim o catalisador denominado de $\text{TiO}_2\text{SH-X}$ (onde o X representa o teor de SH) (Figura 15).

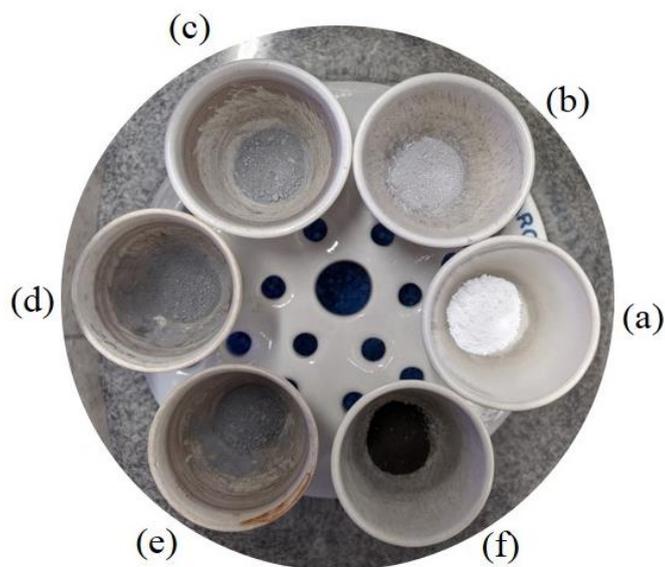


Figura 15. Aspecto dos catalisadores produzidos pelo método *Z-Scheme*: (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{SH-20}$, (c) $\text{TiO}_2\text{SH-40}$, (d) $\text{TiO}_2\text{SH-60}$, (e) $\text{TiO}_2\text{SH-80}$ e (f) SH.

Fonte: Autor (2022).

Diante da lacuna observada na revisão bibliométrica e sistemática, foi também testada a atividade fotocatalítica da pasta eletrolítica pura das duas pilhas pré-selecionadas, à saber SH e AK, que foram calcinadas em forno mufla a 500°C por 4 horas (Figura 16).

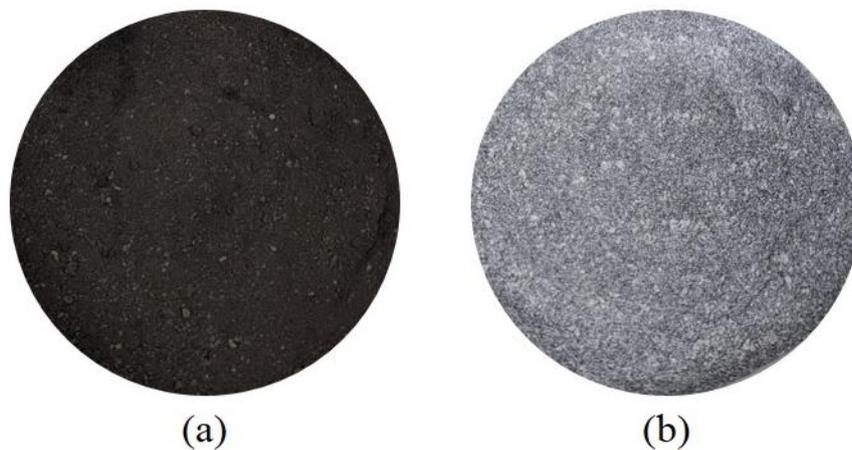


Figura 16. Aspecto visual dos catalisadores produzidos com a pasta eletrolítica pura das pilhas alcalinas pós-consumo (a) SH e (b) AK.

Fonte: Autor (2022).

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos materiais se iniciou pela observação da composição destes através das embalagens das pilhas selecionadas e também através dos espectros de absorvância obtidos por um espectrofotômetro de Infravermelho FT-IR CARY 630, da marca Agilent Technologies com faixa de varredura de 600 a 3500 cm^{-1} do Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e de Biocombustíveis (LAPEQ) da Universidade Federal de Tocantins (UFT), sendo realizado para todas as amostras de $\text{TiO}_2\text{SH-X}$ bem como para pastas eletrolíticas puras de SH e AK.

4.3.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

Na análise de DRS foi utilizado o espectrofotômetro de espectroscopia UV-Vis, SHIMADZU UV 2550 equipado com acessório de refletância difusa, no Laboratório de Química Inorgânica, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Esta análise foi realizada apenas para a amostra do catalisador AK, possibilitando a determinação do comprimento de onda em que o catalisador possui atividade, e o seu *band gap*. O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Equação 4 (RUSSEL J.B., 1994). Os espectros de absorção de luz dos catalisadores calcinados foram calculados pela Função Kubelka- Munk, expressa pela Equação 5. Na determinação do *band gap* foi utilizado o formalismo de TAUC, expresso pela Equação 6 (RAO e MISHRA, 2005).

$$\lambda = \frac{hc}{E_c} = \frac{1240}{E_c} \quad \text{Equação 4}$$

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{(2 \times R)} \quad \text{Equação 5}$$

$$[F(R)]^2 = \beta(h\nu - E_c) \rightarrow [F(R) \times h\nu]^{1/2} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

λ é o comprimento de onda em nm;

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s);

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

E_c é a energia em eV;

R a refletância (nm);

$h\nu$ é a energia do fóton;

$F(R)$ é a Função Kubelca- Munk;

4.3.3 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Foi realizada a determinação do pH_{pcz} dos catalisadores obtidos das pastas eletrolíticas puras, SH e AK. Para tanto utilizou-se 50 ml uma solução de NaCl a 0,1M em diferentes valores de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, e 12). Os valores iniciais de pH (pH_i) da solução foram ajustados utilizando HCl e/ou NaOH 0,10M. Nos béqueres, contendo a solução com seus respectivos valores de pH_i , adicionou-se 1,0 g/L de cada catalisador, e então foram levados a uma mesa agitadora orbital TE-141 (TECNAL) por 24h, tempo suficiente para chegar ao equilíbrio de cargas. Após o tempo de contato, o pH da solução (sobrenadante) foi aferido (pH_f), e o valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) de cada amostra calculado plotando-se um gráfico com o valores de $\text{pH}_i \times \text{pH}_f$ onde o ponto de intersecção das curvas representa o valor do pH_{pcz} das amostras sólidas.

4.4 Testes Fotocatalíticos Solares

Os testes fotocatalíticos solares foram conduzidos em mesa agitadora orbital TE-141 (TECNAL), com béqueres de 250 mL contendo as amostras a serem tratadas, e então, expostas ao sol.

Os dados de temperatura ambiente e intensidade de radiação direta e global no dia e hora de execução de cada experimento foram disponibilizados pelo Laboratório de Climatologia e Meteorologia (LABMET) da UFT, mensurada por meio de uma estação meteorológica desta instituição em parceria o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizada no campus universitário de Palmas/TO, com as coordenadas $10^{\circ}10'44''$ S e $48^{\circ}21'42''$ W (Tabela 3).

Tabela 3. Temperatura e radiação nas datas e horas de realização dos experimentos de fotocatalise heterogênea solar.

Experimento	Data	Hora	Temperatura média (°C)	Radiação (kJ/m ²)	
				Direta	Global
TiO ₂ -SH-X	30/06/2021	12	27,1	804,2	829,2
		13	29,0	841,8	782,1
		14	29,8	866,7	668,8
DCCR 2 ² para AK	15/07/2021	12	29,3	877,4	857,2
		13	29,9	892,3	807,4
		14	30,8	894,4	688,4
DCCR 2 ² para SH	19/07/2021	12	31,5	806,1	850,3
		13	34,4	848,9	814,7
		14	34,6	853,9	702,6
Validação	20/07/2021	12	33,7	776,1	842,2
		13	34,2	842,2	795,4
		14	34,4	856,9	701,6
Ciclo 1	08/02/2022	12	31,2	NA	1041,9
		13	32,1	NA	847,5
		14	32,4	NA	503,4
Ciclo 2 e Diazepam	09/02/2022	12	31,4	NA	1024,0
		13	32,0	NA	864,8
		14	32,0	NA	761,2
Ciclo 3	12/02/2022	12	27,3	NA	524,1
		13	26,9	NA	382,3
		14	27,9	NA	245,2
Ciclo 4	15/02/2022	12	27,4	NA	1012,1
		13	28,6	NA	815,3
		14	30,3	NA	604,9

Legenda: NA – Ausência de dados.

4.4.1 Testes com substância modelo

Por se tratar da investigação de um catalisador a partir de resíduos de pilhas, pouco relatado na literatura, os testes fotocatalíticos solares iniciais foram realizados na degradação do azul de metileno, composto considerado modelo, pelo fato de já ter sido amplamente estudado e possuir as rotas de degradação conhecidas. Este padrão tem sido observado em trabalhos publicados em revista de alto fator de impacto, como, por exemplo, o trabalho desenvolvido por Cunha *et al.* (2019) que produziu um catalisador

misto de TiO_2 e carvão ativado e realizou os testes preliminares com azul de metileno para verificar a melhor proporção do catalisador, para então aplicar em um processo de otimização na degradação do diazepam.

Para os testes utilizou-se uma solução de azul de metileno a 10 mg/L. Ao final de cada teste as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo, para retirada do catalisador, e então os resultados foram quantificados através do espectrofotômetro HACH DR5000 no comprimento de onda de máxima absorbância para o azul de metileno (665 nm), e então calculada a eficiência de remoção do contaminante pela Equação 1.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

C_0 é a concentração inicial do contaminante;

C é a concentração final do contaminante.

4.4.1.1 Catalisador Misto: TiO_2SH

Para os testes iniciais dos catalisadores mistos, utilizou-se 150 mL da solução de azul de metileno, em que foram adicionados 0,5g/L do catalisador misto (Figura 17), e então foram retiradas amostras em tempos pré-definidos, iniciando em -30 a concentração inicial, -15 e 0, para medir a adsorção inicial, e em seguida as amostras foram expostas ao sol e a amostragem feita em 15, 30, 60, 120 e 180 min. Em cada tempo foi medida a eficiência de degradação do azul de metileno e o pH da amostra.



Figura 17. Teste fotocatalítico dos catalisadores mistos $\text{TiO}_2\text{SH-X}$ na degradação do azul de metileno.

Fonte: Autor (2022).

4.4.1.2 Pasta Eletrolítica Pura

Para testar a atividade fotocatalítica das pastas eletrolíticas puras seguiu-se um Delineamento Experimental do Composto Central Rotacional (DCCR) do tipo 2² com quatro repetições no ponto central, resultando em 12 amostras. Neste teste verificou-se a influência dos fatores pH e concentração de catalisador na degradação do azul de metileno. Estes fatores, bem como os níveis analisados, estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Fatores e níveis do DCCR do tipo 2² para testes fotocatalíticos com as pastas eletrolíticas puras na degradação do azul de metileno.

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Conc. Cat. (g/L)	0,29	0,5	1	1,5	1,71
pH	2,76	4	7	10	11,24

Os resultados foram analisados a partir dos gráficos de efeito principal, contorno e superfície, gráficos de pareto e por análise de variância (ANOVA), sendo considerados significativos os fatores que apresentarem um p-valor < 0,05.

Realizou-se também a análise dos resíduos dos experimentos através de histograma, teste de normalidade dos resíduos (sendo considerado semelhante a uma distribuição normal se p-valor > 0,05), gráfico resíduos versus valor ajustado e resíduos versus ordem de observação para verificar se os resíduos experimentais estão distribuídos de forma aleatória em toda região experimental.

Foram determinadas as condições ótimas que maximizam a eficiência do tratamento através do método *Desirability*, e então, para validação do experimento, esta condição foi replicada em triplicata, verificando se o resultado encontrou-se dentro do intervalo de confiança de 95%, com um baixo desvio padrão. As análises estatísticas foram realizadas através dos softwares *Minitab 17* e *Statistica*.

Por fim, com as condições ótimas, analisou-se comparativamente a remoção do azul de metileno ao longo do tempo na fotocatalise solar (FS) com ambas as pastas, em testes no escuro verificando a adsorção (AD); e também a fotólise, com as amostras expostas ao sol, porém, sem catalisadores.

As amostras tratadas foram submetidas a varredura espectral (190 – 700 nm) em cubeta de quartzo, para verificar se há ocorrência de novos picos, sendo indicativos de formação de subprodutos indesejáveis, e para determinação da área espectral integrada (NEVES *et al.*, 2020; CORREA *et al.*, 2020)

Também nas condições ótimas, os catalisadores foram submetidos a testes de reciclo, verificando sua capacidade reutilização em novos ciclos do processo com intuito de potencializar o seu uso e reduzir custos. Após cada ciclo os catalisadores foram recuperados em papel filtro quantitativo, lavados com água destilada e secos em estufa a 80°C, e então utilizados em novos testes até que os resultados destes fossem inferiores ao intervalo de significância de 95% supracitado.

4.4.1.3 Teste de Fitotoxicidade

Com o objetivo de verificar se o tratamento com os catalisadores provenientes das pastas eletrolíticas SH e AK conferem toxicidade às amostras de azul de metileno, foi realizado o teste de germinação com as sementes de alface (*Lactuca sativa*) através de uma adaptação da metodologia de Bello (2011), onde em uma placa de Petri foi colocado papel filtro e este umedecido com 8 mL da amostra a ser analisada, sendo elas a amostra bruta (azul de metileno a 10mg/L), e as amostras tratadas com os catalisadores AK e SH na condição ótima. Como ensaios de Controle Negativo (CN) - ou branco - foi utilizado 8 mL de água destilada por placa. Em cada placa foram colocadas 10 sementes uniformemente distribuídas, todas as amostras foram feitas em triplicata. A incubação das amostras foi realizada em uma incubadora BOD a 25°C, após 5 dias (120 horas) registrou-se a porcentagem de sementes germinadas (%G), em cada placa e o comprimento médio das plântulas (CM), estes valores permitem calcular o Índice de Germinação (IG) através da Equação 8, onde os índices A e B se referem a amostra analisada e ao branco, respectivamente. O IG foi interpretado a partir da Tabela 5, e também será aplicado o teste de *Dunnett* para verificar se há diferenças estatísticas significativas entre as amostras e CN.

$$IG (\%) = \frac{\%G_A}{\%G_B} \times \frac{CM_A}{CM_B} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Tabela 5. Classificação qualitativa de fitotoxicidade a partir do IG.

IG (%)	Classificação da amostra
> 100	Amostra potencializa a germinação e o crescimento da raiz das plantas;
80 - 100	Não fitotóxico;
60 - 80	Moderadamente fitotóxico;
30 - 60	Fitotóxico;
< 30	Muito fitotóxico.

Fonte: Adaptada de Bello (2011).

4.4.2 Testes com Fármaco Diazepam

Após a seleção do melhor catalisador de pasta eletrolítica pura, nos testes com azul de metileno, este foi aplicado em testes fotocatalíticos solares para a degradação do fármaco diazepam. Para realização de tal teste o princípio ativo do diazepam foi adquirido em farmácia de manipulação.

Devido à baixa solubilidade do diazepam, foi feita uma solução do mesmo em metanol adicionando-se em uma concentração de 1 g/L, sendo submetida à agitação em agitador magnético por 2h (CUNHA et al, 2019; RATH et al 2016). Após isso a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo e determinou-se a quantidade do material retido, e tendo posse deste valor determinou-se a concentração da solução de diazepam em metanol, esta solução foi denominada solução estoque.

A quantificação dos resultados foi feita pelo Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis (LAPEQ) da UFT por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em cromatógrafo Agilent 1260 Infinity II desenvolvida pelo método de eluição isocrática, utilizando-se uma coluna Zorbax Elipse Plus-C18 4-Pack (4,6 x 12,5 mm) e pré coluna preenchida com material semelhante a coluna principal. A fase móvel utilizada será Metanol (grau CLAE) e água deionizada (proporção 90:10 v/v). O comprimento de onda de 228 nm, temperatura da coluna de 30°C e volume de injeção de 20 µL.

A partir da solução estoque foram realizadas diferentes diluições em água *Milli-Q* para obtenção da curva de calibração, utilizada para a determinação das concentrações do fármaco após o tratamento. O cromatograma representativo do padrão analítico da amostra de diazepam pode ser observado na Figura 18, bem como a curva de calibração na Figura 19.

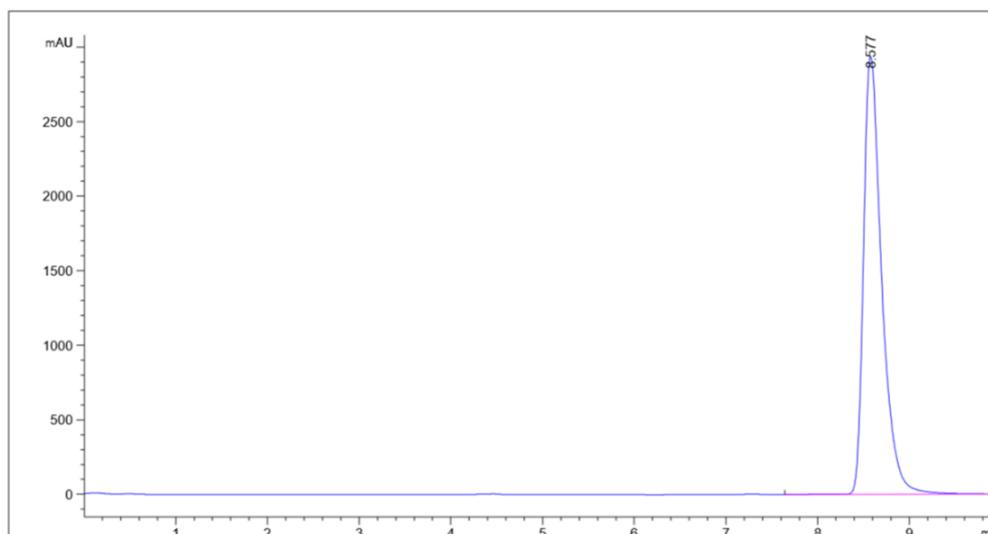


Figura 18. Cromatograma representativo do padrão analítico do Diazepam para quantificação por CLAE.

Fonte: Autor (2022).

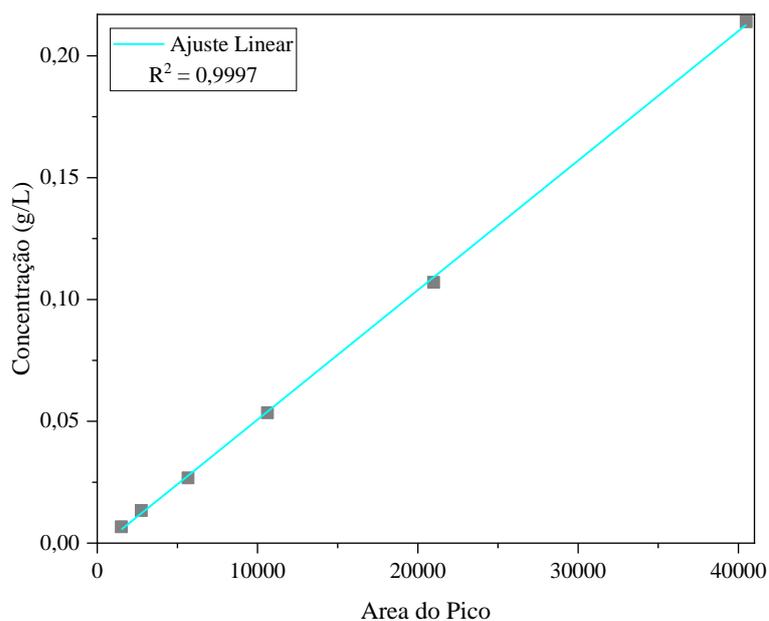


Figura 19. Curva de calibração para quantificação do Diazepam.

Fonte: Autor (2022).

Então, os testes fotocatalíticos solares foram conduzidos com 100 ml da solução de Diazepam a uma concentração de 0,08 g/L, sendo utilizada a concentração ótima do catalisador da pasta eletrolítica pura, e testados dois valores de pH, o natural da amostra - a saber 6,8 - e o ótimo encontrado nas investigações do respectivo catalisador, em ambas as

condições foram retiradas amostras em tempos pré definidos (5, 15, 30, 60 e 120 min) para verificação da degradação ao longo do tempo, sendo também registrados os valores de pH ao longo do tempo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Catalisadores

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A pasta eletrolítica das pilhas SH é composta por dióxido de manganês e cloreto de zinco (PANASONIC), inicialmente, onde esses compostos são oxidados durante o consumo. Analisando o espectro FTIR do catalisador SH (Figura 20) observa-se no intervalo de 800-1200 cm^{-1} vibrações bem características do Manganês (Mn), nota-se também o estiramento nas bandas na faixa de 645-670 cm^{-1} que pode ser atribuída a complexos Zn/Mn (MILLER e WILKINS, 1952; ROMO *et al.*, 2018).

Quanto à pasta eletrolítica das pilhas AK, são compostas por zinco em pó, hidróxido de potássio e óxido de zinco (PANASONIC), que também encontram-se em maior estágio de oxidação pós consumo. No espectro FTIR do catalisador AK (Figura 20) é possível observar as bandas vibracionais típicas dos óxidos de zinco, sendo na faixa 630-663 cm^{-1} , além do forte pico nas bandas 1595 e 1351 cm^{-1} características de compostos com potássio em sua composição (MILLER e WILKINS, 1952; GRIGORJEVA *et al.*, 2006).

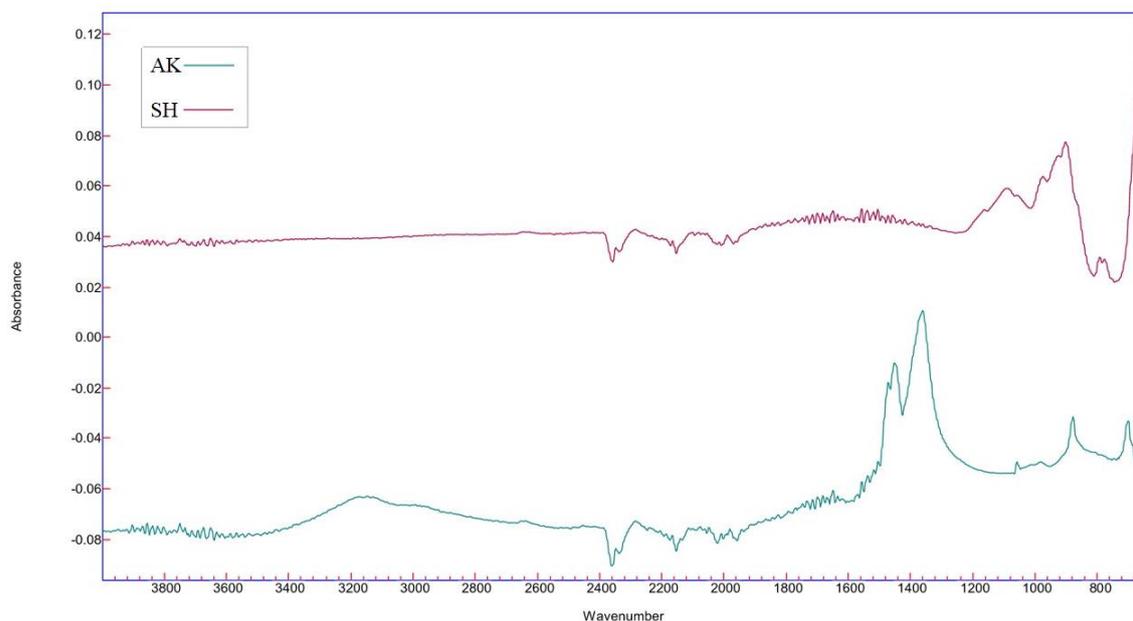


Figura 20. Espectro FTIR catalisadores SH e AK.

Fonte: Autor (2022).

Ao analisar a sobreposição dos espectros FTIR do TiO₂ e todos os catalisadores mistos TiO₂SH-X, observa-se uma alteração de um pico em aproximadamente 1086 cm⁻¹ que cresce à medida em que aumenta a concentração da pasta eletrolítica (como indicado na posição e área de pico plotados nas curvas da Figura 21; demonstrando o acréscimo de Mn em sua composição. Outra leve alteração se observa na faixa de 645-670 cm⁻¹, característica dos complexos Zn/Mn, porém essa região também é característica de óxidos metálicos, sendo somados os picos do TiO₂ e demais compostos, dificultando maiores inferências.

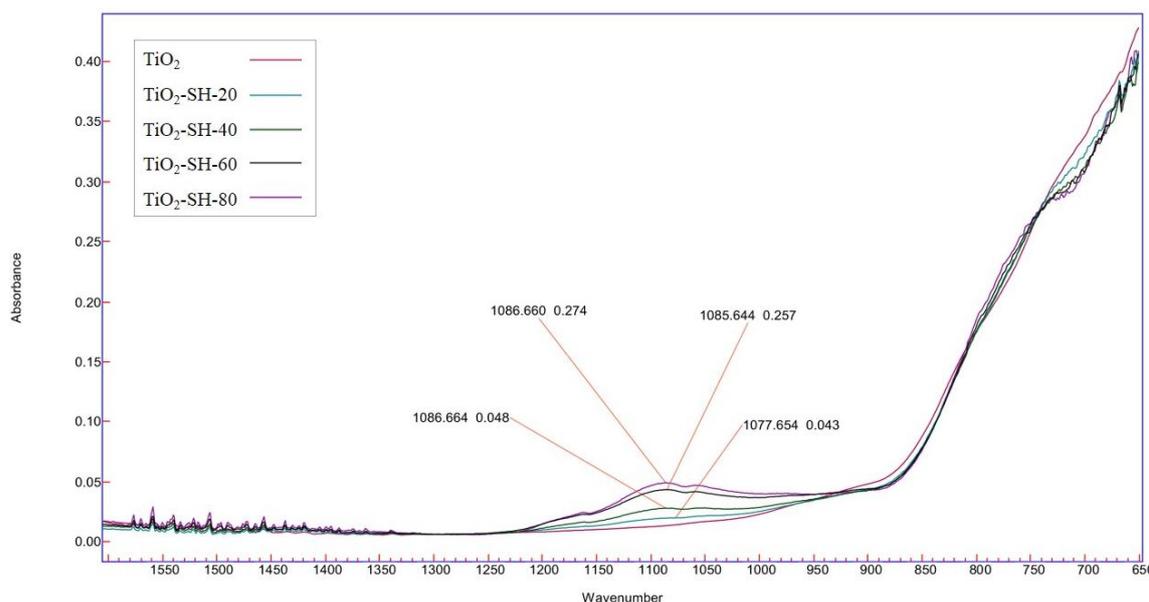


Figura 21. Sobreposição dos espectros FTIR dos catalisadores mistos TiO₂SH.

Fonte: Autor (2022).

5.1.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

Para verificar o comportamento óptico do catalisador AK, quanto a absorbância de radiação e *band gap* foi investigado o espectro DRS. Pode-se observar um comportamento de absorção de luz bem delimitado de 200-400 nm (Figura 22), sendo esta a região do ultravioleta, bastante comum em catalisadores convencionais como o TiO₂ (ZHAO *et al.*, 2020). Gallegos *et al.* (2018), purificaram o óxido de zinco de pilhas alcalinas, obtiveram uma maior região de absorbância, chegando próximo aos 500 nm, porém a partir de 400 nm com menor capacidade.

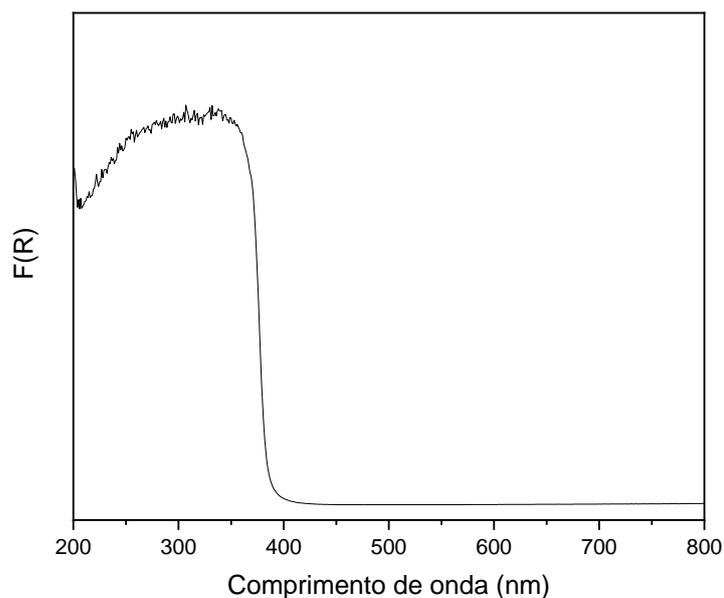


Figura 22. Espectros de absorvância óptica para o catalisador AK.

Fonte: Autor (2022).

Esta absorvância óptica é um indicativo direto na energia necessária para a ativação dos catalisadores, esta foi determinada pelo método *Kubelka-Munk* como já descrito e pode ser observado na Figura 23. O catalisador AK apresenta um *band gap* igual a 3,2 eV, bastante similar ao de catalisadores bastante difundidos como o TiO₂ e o ZnO (SUDHA e SIVAKUMAR, 2015).

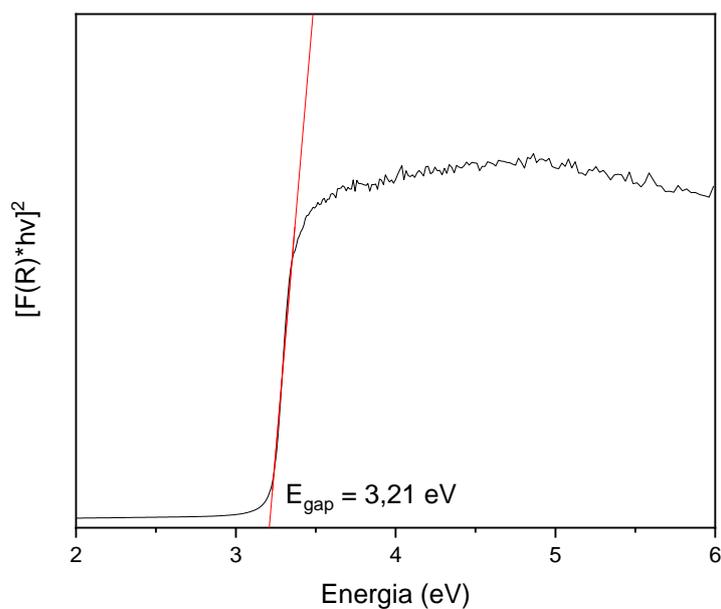


Figura 23. Determinação do band gap para o catalisador AK.

Fonte: Autor (2022).

5.1.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Após a execução dos ensaios, os valores de pH_{pcz} determinados para ambos os catalisadores, SH (Figura 24) e AK (Figura 25), são 7,5 e 7,9, respectivamente. Estes valores de pH demonstram as condições do meio para que as cargas superficiais das partículas sejam neutras, tendo este fato influencia no processo de adsorção. Em pH inferior ao pH_{pcz} , o catalisador encontra-se com sua superfície carregada positivamente, permitindo a adsorção de espécies aniônicas, ao passo que em pH superior ao pH_{pcz} , as partículas tem sua superfície carregada negativamente, apresentando afinidade por espécies catiônicas como o azul de metileno (WU *et al.*, 2008; RUTLEDGE *et al.*, 2015).

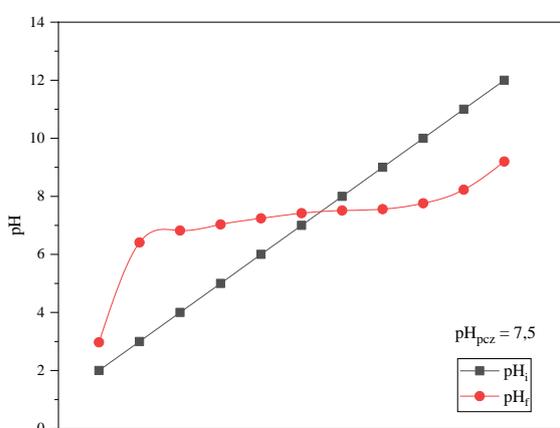


Figura 24. Determinação do pH_{pcz} do catalisador SH.

Fonte: Autor (2022).

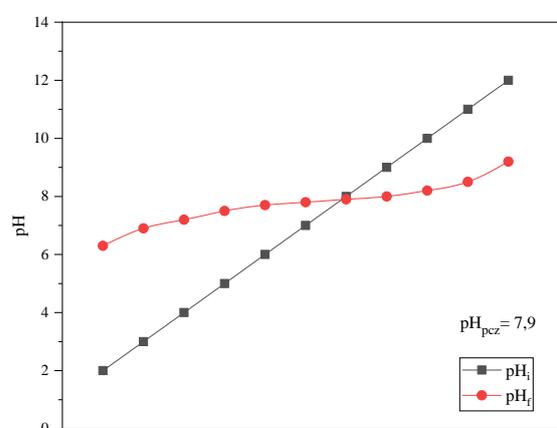


Figura 25. Determinação do pH_{pcz} do catalisador AK.

Fonte: Autor (2022).

5.2 Testes fotocatalíticos solares

5.2.1 Catalisador Misto: TiO_2SH

Na Tabela 6 estão explicitados os valores de degradação do azul de metileno no processo de fotocatalise solar com os catalisadores TiO_2SH-X , em que é possível observar que o incremento na porcentagem de pasta eletrolítica da pilha SH afetou negativamente a atividade fotocatalítica, reduzindo a eficiência do catalisador, sendo que, entre as misturas, os melhores resultados foram alcançados com 20% do resíduo, valor mínimo testado, enquanto o menor desempenho foi com a pasta eletrolítica pura, estando as maiores eficiências observadas associadas ao TiO_2 puro (Figura 26).

Tabela 6. Eficiência de degradação do azul de metileno ao longo do tempo com os diferentes teores de TiO₂SH.

% PE	Tempo (min)								
	-30	-15	0	15	30	45	60	120	180
100	0,0	50,4	49,3	55,3	58,4	59,0	61,4	62,7	66,7
80	0,0	45,3	52,3	53,9	59,9	63,3	63,4	67,5	77,3
60	0,0	48,8	51,2	54,0	56,0	58,0	62,8	67,2	73,2
40	0,0	42,0	49,0	55,8	59,7	62,0	68,2	76,6	77,7
20	0,0	47,9	52,8	55,6	64,5	65,7	74,3	85,8	87,7
0	0,0	65,6	66,7	93,8	96,7	96,7	97,0	97,1	97,9

Destaca-se que este não era o resultado esperado, pois Zhao *et al.* (2020) obteve resultados superiores, em todas as proporções do composto misto testadas, quando comparadas ao resíduo ou ao TiO₂ puro, na degradação do tolueno, tendo os melhores resultados com a relação de 1:2 - 1 de resíduo para 2 de TiO₂.

Quanto à adsorção inicial testada, o TiO₂ demonstrou os melhores valores, sendo seguido pela pasta pura, esta constatação pode ser um indicativo de que o processo de heterojunção reduziu a área superficial dos materiais.

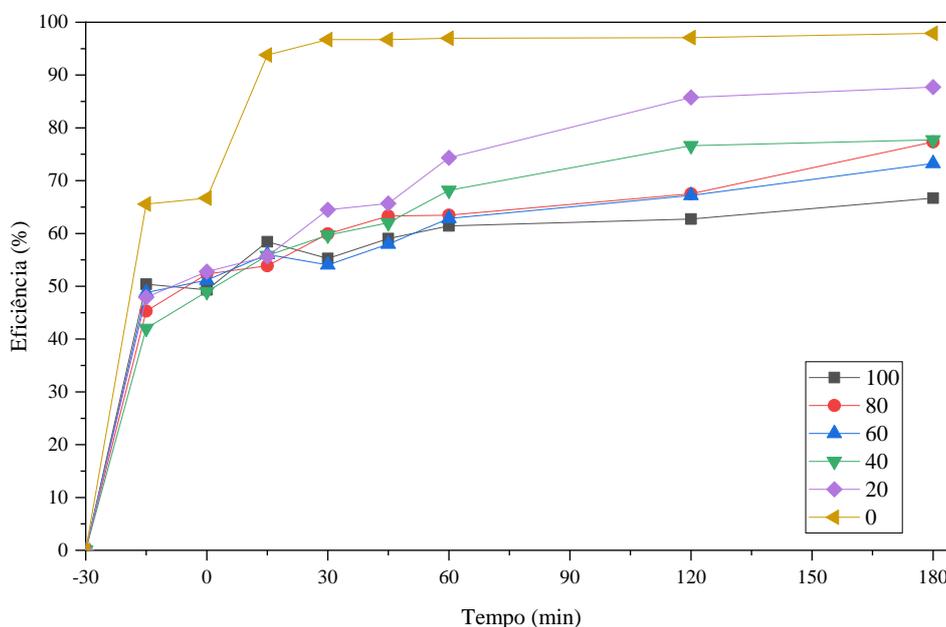


Figura 26. Eficiência de degradação do azul de metileno ao longo do tempo com os diferentes teores de TiO₂SH.

Fonte: Autor (2022)

Quanto ao comportamento do pH durante o processo (Figura 27), observa-se que a partir dos 60 min de reação o pH na amostra com o TiO_2 puro estabilizou - o mesmo aconteceu com a eficiência do processo - demonstrando que as reações de degradação acontecem majoritariamente até este momento. Diferente do TiO_2 puro, nas reações dos catalisadores mistos houve um aumento significativo do pH após os 60 min, e concomitantemente um acréscimo à eficiência no mesmo intervalo de tempo (Figura 26), que praticamente estabilizou no intervalo 120 - 180 min, quando se observou uma queda no pH.

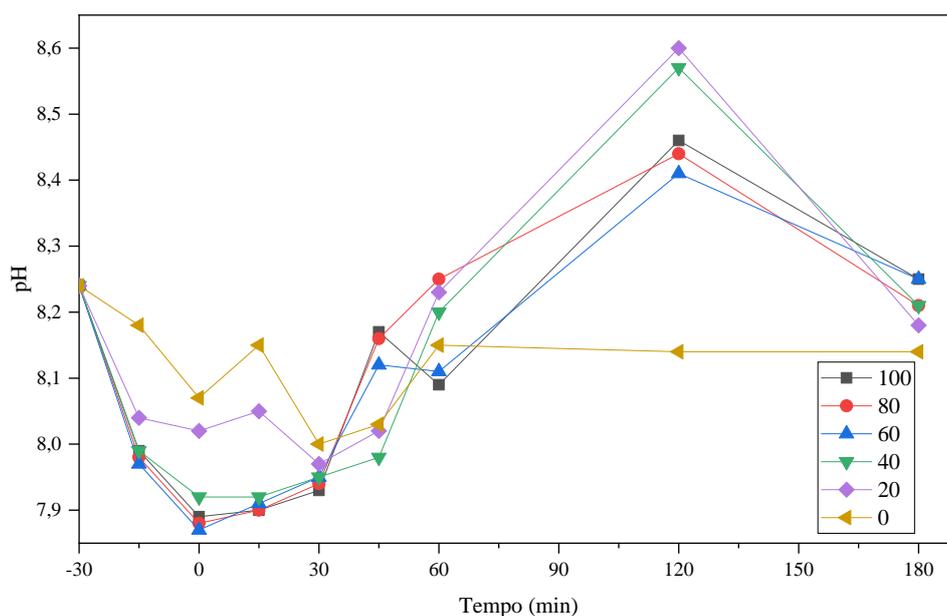


Figura 27. Variação do pH na degradação do azul de metileno ao longo do tempo com os diferentes teores de TiO_2SH .

Fonte: Autor (2022).

Esta ocorrência despertou o interesse em investigar a influência do pH na atividade fotocatalítica da pasta eletrolítica pura, bem como, testar a pasta de uma outra pilha, pois até então havia sido testada apenas a SH, verificando se haveria uma influência significativa destes fatores, delineando assim os ensaios seguintes através das metodologias de planejamento e análise de experimentos.

5.2.2 Pasta Eletrolítica Pura

5.2.2.1 Super Hyper (SH)

Após a execução dos ensaios seguindo o DCCR 2² com o catalisador SH, os resultados aferidos para as variáveis resposta, eficiência e pH final estão registrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados experimentais do planejamento DCCR 2² com o catalisador SH na fotodegradação do azul de metileno.

Amostra	Conc. Cat. (g/L)	pH inicial	Eficiência (%)	pH final
1	0,5	4	33,9	6,1
2	1,5	4	34,1	6,4
3	0,5	10	50,5	7,7
4	1,5	10	56,7	7,8
5	0,29	7	38,3	7,3
6	1,71	7	43,1	7,1
7	1	2,76	28,6	5,0
8	1	11,24	62,4	9,5
9	1	7	48,8	7,3
10	1	7	43,6	7,2
11	1	7	44,4	7,3
12	1	7	39,4	7,4

Em relação ao pH final das amostras observa-se que, na maioria das condições, os valores atendem o preconizado pela resolução CONAMA n° 430/2011 para o lançamento de efluentes (entre 5 e 9), com exceção do ponto com maior valor de pH inicial (amostra 8). Observou-se uma correlação positiva entre o pH de entrada e o final (Figura 28), sendo possível verificar que o único fator significativo para o pH final da amostra é o pH de entrada, como observa-se no gráfico de pareto da Figura 29.

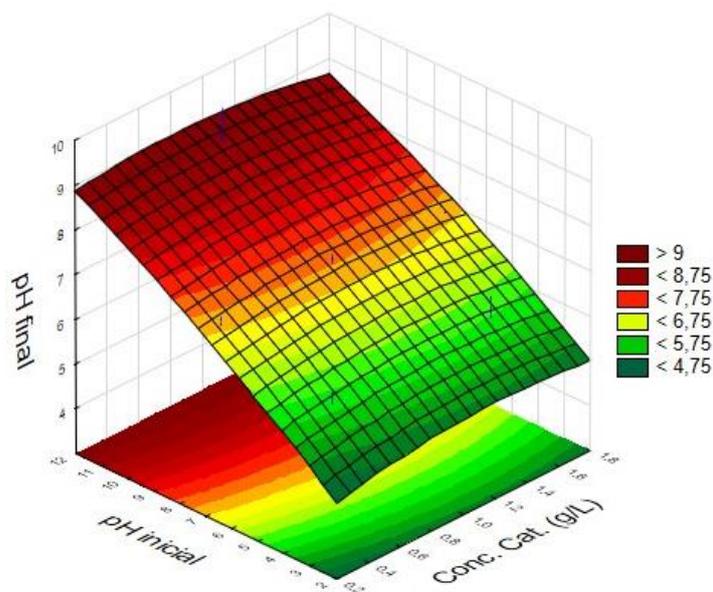


Figura 28. Gráficos de contorno e superfície para pH final na degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

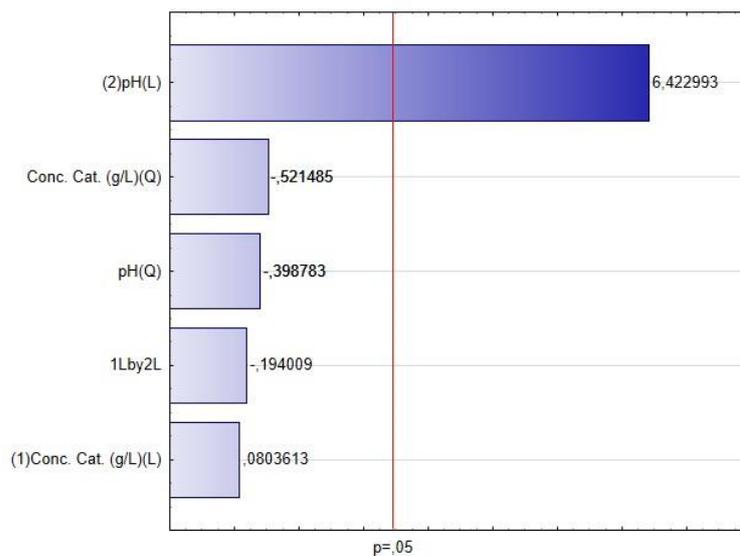


Figura 29. Gráfico de pareto para o pH final na degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

Quanto a eficiência, observa-se uma grande variação, de 28,55% (amostra 7) a 62,45% (amostra 8) na degradação do azul de metileno, esta variação demonstra que o pH inicial possui grande influência na eficiência do processo, pois estas amostras estão

associadas aos valores extremos deste fator, os valores mínimos e máximos de pH investigados para a mesma concentração de catalisador (1g/L).

Na Figura 30 pode-se verificar o efeito de cada variável na eficiência de degradação do azul de metileno, bem como a sua significância, sendo possível notar um comportamento diferente para cada variável. A concentração do catalisador SH apresentou uma baixa influência no resultado, não sendo estatisticamente significativa. Para o pH, observa-se que o efeito linear e positivo foi bastante significativo, enquanto o seu componente quadrático não apresentou significância. O comportamento experimental dentro dos níveis analisados pode ser observado de forma tridimensional no gráfico de superfície, bem como a região que proporciona as melhores eficiências a partir do gráfico de contorno Figura 31.

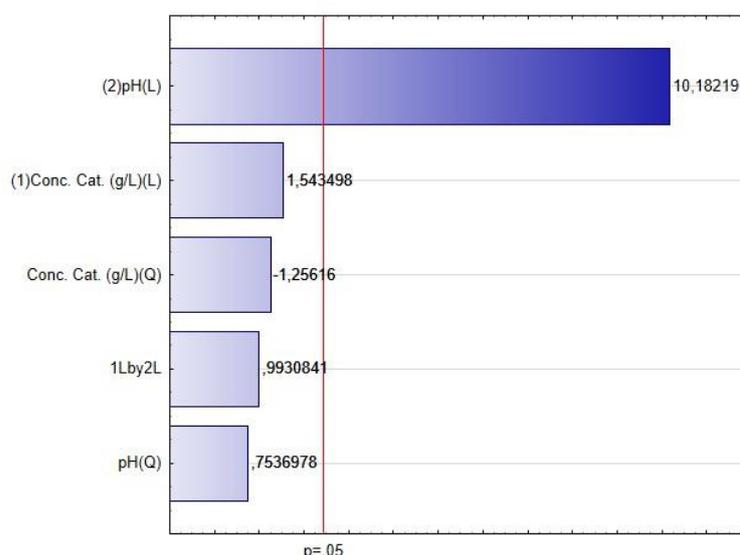


Figura 30. Gráfico de Pareto para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

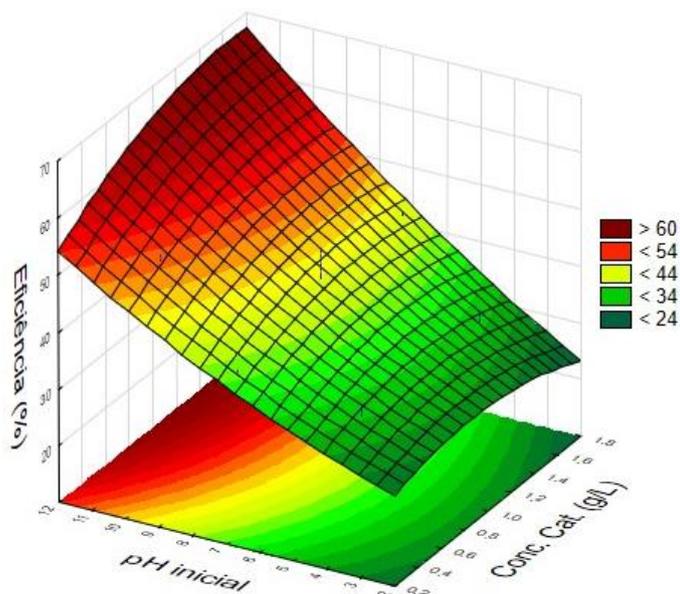


Figura 31. Gráficos de contorno e superfície para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

Objetivando a validação estatística do experimento, conduziu-se a análise dos resíduos do mesmo a partir dos gráficos da Figura 32. Na Figura 32a é apresentado o teste de normalidade dos resíduos cujo p-valor obtido (0,56) demonstra que a distribuição dos resíduos se assemelha significativamente a uma distribuição normal, comportamento este que pode ser observado no histograma da Figura 32b. Nas Figura 32c e d, têm-se que os resíduos estão distribuídos de forma aleatória dentro do espaço amostral, não seguindo nenhum padrão de distribuição em relação ao valor ajustado e à ordem de observação; estas características validam a significância do experimento.

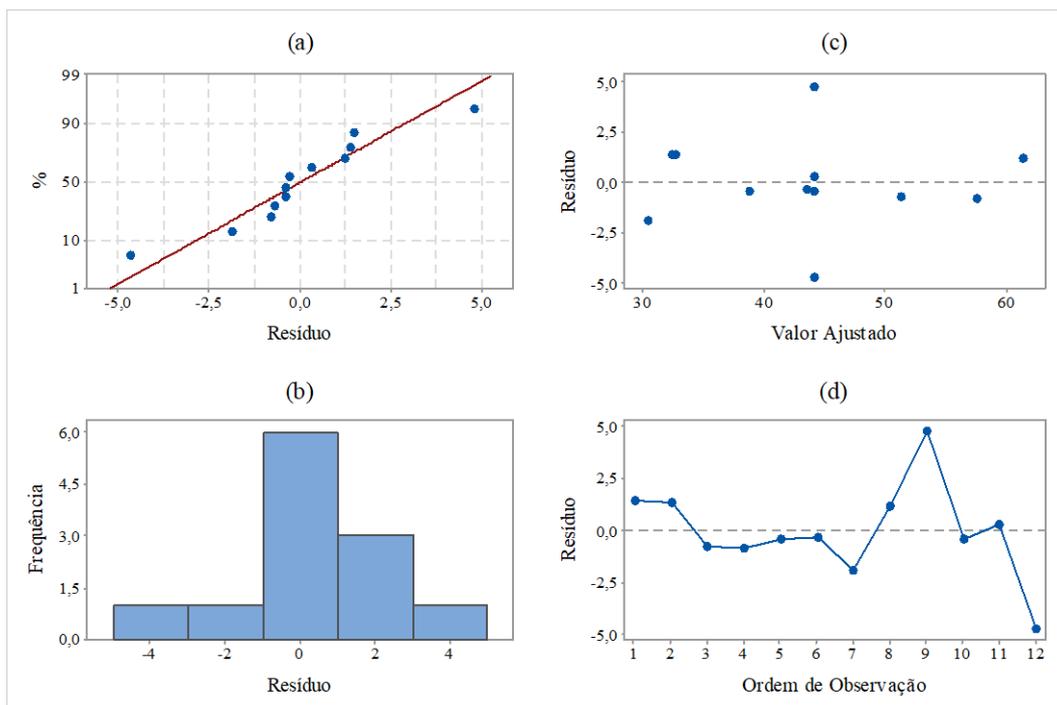


Figura 32. Representações gráficas dos resíduos do ensaio de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH: (a) teste de normalidade dos resíduos; (b) histograma; (c) resíduos x valor ajustado; (d) resíduos x ordem de observação.

Fonte: Autor através do *software Minitab* (2022).

Com a aplicação do método *Desirability*, foi possível determinar a condição que proporciona a maior eficiência no processo, sendo uma concentração de catalisador de 1,64 mg/L e pH 11,24, como demonstrado na Figura 33.

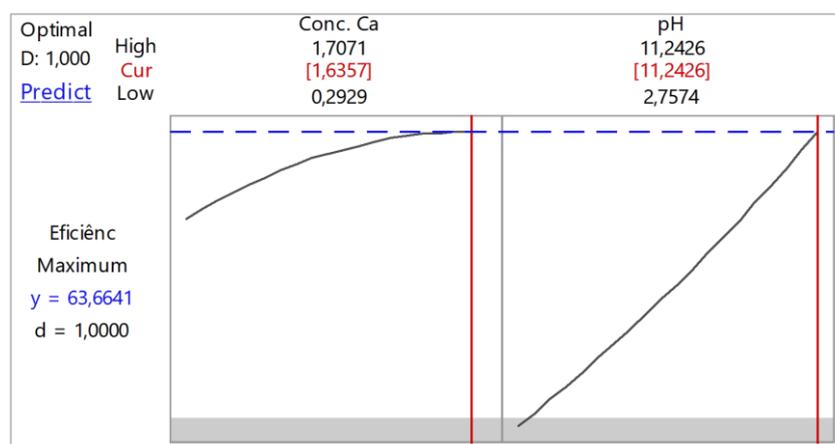


Figura 33. Representação gráfica da otimização pelo método *Desirability* da degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador SH.

Fonte: Autor através do *software Minitab* (2022).

Ao fazer a predição do resultado a partir das condições ótimas obteve-se um valor igual a 63,66% para eficiência de degradação do azul de metileno, em um intervalo de confiança de 95% esta resposta pode variar de 53,59 a 73,74% para a validação do experimento. Ao realizar a validação do experimento todos os resultados obtidos encontraram-se dentro do intervalo de confiança, apresentando uma média com baixo desvio padrão (Tabela 8):

Tabela 8. Eficiências observadas na validação do DCCR 2² com o catalisador SH na fotodegradação do azul de metileno.

Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	±
73,4	72,4	71,9	72,6	0,7

5.2.2.2 Alkaline (AK)

Ao executar os ensaios seguindo o DCCR 2² com o catalisador AK, os resultados observados foram tabelados para as variáveis resposta eficiência e pH final (Tabela 9).

Tabela 9. Resultados experimentais do planejamento 2² com o catalisador AK na fotodegradação do azul de metileno.

Amostra	Conc. Cat. (g/L)	pH inicial	Eficiência (%)	pH final
1	0,5	4	58,9	6,9
2	1,5	4	74,8	7,1
3	0,5	10	67,2	7,9
4	1,5	10	80,6	7,9
5	0,29	7	51,0	7,5
6	1,71	7	79,2	7,3
7	1	2,76	58,5	6,4
8	1	11,24	87,2	9,3
9	1	7	71,7	7,6
10	1	7	75,5	7,6
11	1	7	71,4	7,6
12	1	7	74,8	7,6

Quanto ao pH final os resultados obtidos se aproximaram da neutralidade, tendo uma discrepância apenas na amostra 8 - como observado também no catalisador SH - tendo

o valor de pH inicial mais alto testado. Constatou-se também através do gráfico de pareto (Figura 34) que apenas o componente linear do pH foi um fator significativo para o pH final da amostra. O comportamento da região experimental analisada pode ser observado de forma tridimensional na Figura 35.

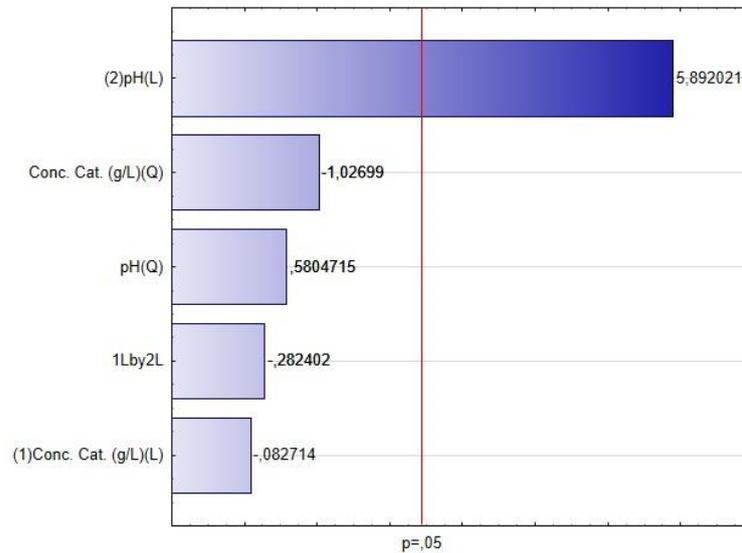


Figura 34. Gráfico de pareto para pH final na de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

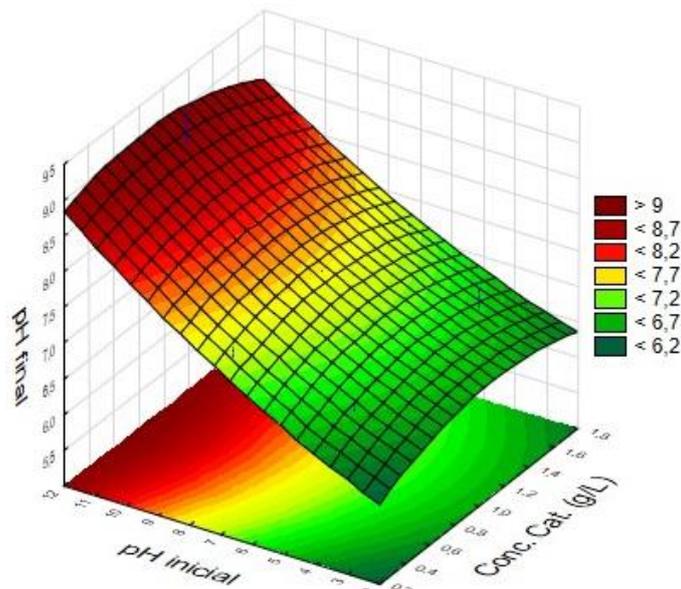


Figura 35. Gráficos de contorno e superfície para o pH na degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

Dentro das condições testadas, a eficiência máxima alcançada na degradação do azul de metileno de 87,15% (amostra 8) e mínima de 50,96% (amostra 5), demonstrando que os fatores e seus níveis proporcionaram uma influência significativa nos resultados obtidos.

O efeito de cada variável na eficiência de degradação do azul de metileno com o catalisador AK, expresso graficamente na Figura 36, denota que ambas as variáveis analisadas apresentam uma elevada influência, porém com comportamentos distintos. A concentração de catalisador apresentou uma curvatura dentro da faixa analisada - demonstrando estar em uma região de ótimo - tendo seus componentes linear e quadrático significativos. O pH, por sua vez, causou um efeito linear e positivo, sendo significativo apenas o seu componente linear. O comportamento das respostas dentro do espaço amostral pode ser observado no gráfico de superfície da Figura 37, sendo verificada a região experimental que proporciona as maiores eficiências.

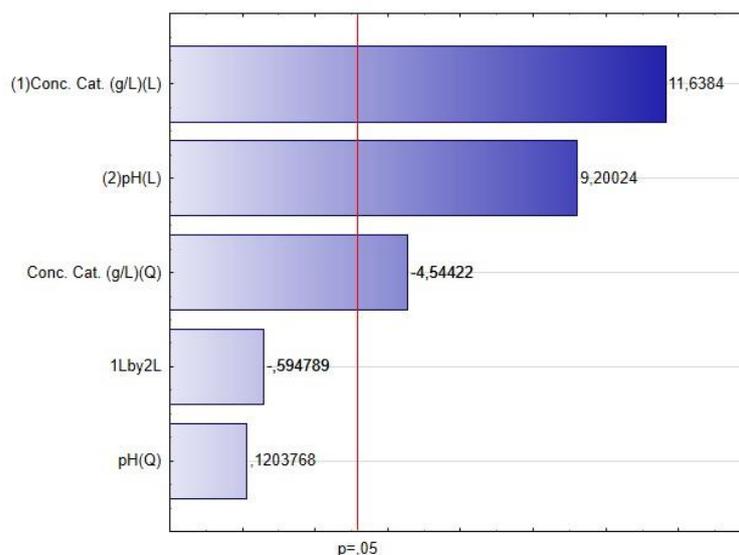


Figura 36. Gráfico de pareto para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

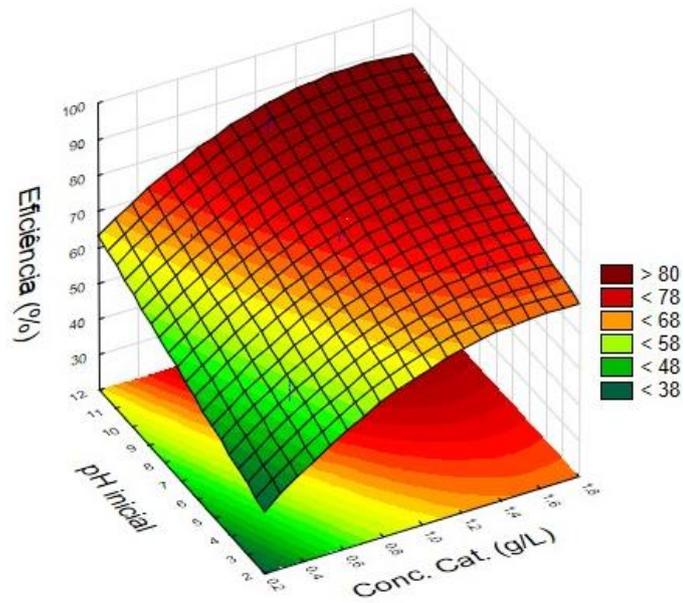


Figura 37. Gráficos de contorno e superfície para eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.

Fonte: Autor através do software *Statistica* (2022).

Com o objetivo de validar o experimento realizado, aferiu-se informações da análise dos resíduos deste a partir dos gráficos da Figura 38. Na Figura 38a é apresentado o teste de normalidade dos resíduos cujo p-valor obtido (0,92) demonstra que a distribuição dos resíduos tem uma forte semelhança a uma distribuição normal, comportamento este que pode ser observado no histograma da Figura 38b. Nas Figura 38c e d, têm-se que os resíduos estão distribuídos de forma aleatória dentro do espaço amostral, não seguindo nenhum padrão de distribuição em relação ao valor ajustado e à ordem de observação; estas características validam a significância do experimento.

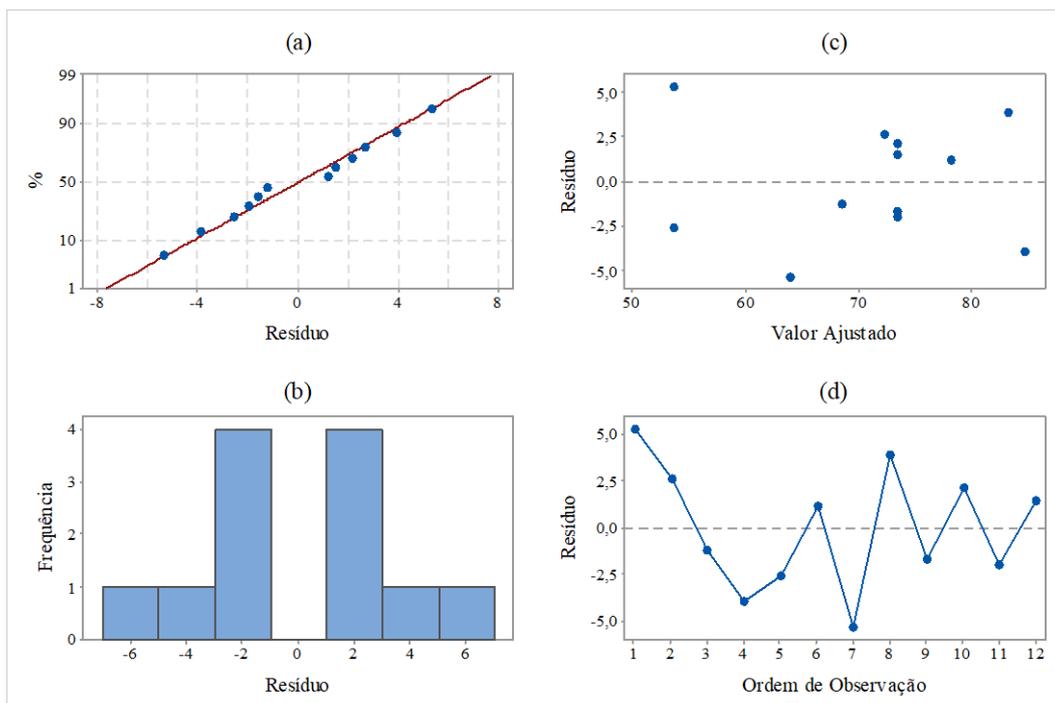


Figura 38. Representações gráficas dos resíduos do ensaio de degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK: (a) teste de normalidade dos resíduos; (b) histograma; (c) resíduos x valor ajustado; (d) resíduos x ordem de observação.

Fonte: Autor através do *software Minitab* (2022).

Tendo posse dos dados, utilizou-se o método *Desirability* para encontrar a condição reacional que proporciona a máxima eficiência do processo, resultando em uma concentração de catalisador de 1,52 mg/L e pH 11,24, como mostrado na Figura 39.

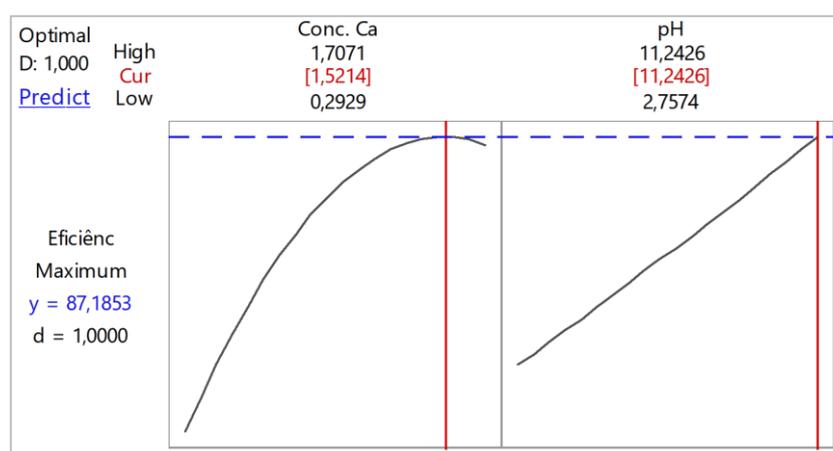


Figura 39. Representação gráfica da otimização do método *Desirability* da degradação fotocatalítica do azul de metileno com o catalisador AK.

Fonte: Autor através do *software Minitab* (2022).

O valor predito para a eficiência de degradação do azul de metileno, nessas condições ótimas foi igual a 87,18%, dentro de um intervalo de confiança de 95% a resposta pode variar de 74,51 a 99,85% para a validação do experimento. Após a realização dos ensaios de validação do experimento, todos os resultados apresentaram valores dentro do intervalo de confiança, e um valor médio final com baixo desvio padrão (Tabela 10).

Tabela 10. Eficiências observadas na validação do DCCR 2² com o catalisador AK na fotodegradação do azul de metileno.

Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	±
96,9	95,6	97,2	96,6	0,8

5.2.2.3 Análise comparativa entre os catalisadores SH e AK

Ao analisar comparativamente os ensaios realizados com os catalisadores oriundos de pasta eletrolítica, verifica-se um comportamento similar em relação ao pH, com alto grau de significância e tendo a eficiência favorecida pelo valor máximo testado (11,24). Este fato pode ser explicado pelo azul de metileno se dissociar em cátions no meio aquoso (RUTLEDGE *et al.*, 2015); assim sendo o valor máximo de pH testado - superior ao pH_{pcz} de ambos os catalisadores - proporcionou uma maior afinidade destas moléculas protonadas, favorecendo a oxirredução através dos compostos radicalares gerados na superfície dos catalisadores.

Porém, o mesmo não se repete para a concentração de catalisador, pois este não foi um fator significativo para SH, mesmo sendo significativo para AK, apresentando também valores ótimos diferentes. Vale destacar que os resultados para AK demonstram uma expressiva superioridade na eficiência quando comparada à SH, como pode ser observado visualmente na Figura 40.

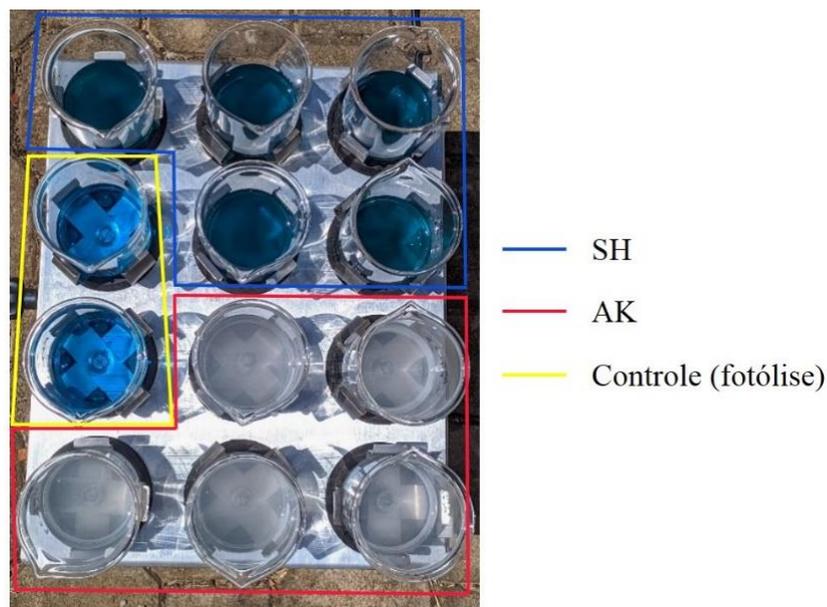


Figura 40. Registro do ensaio de validação da degradação fotocatalítica do azul de metileno com os catalisadores SH e AK e controle.

Fonte: Autor (2022).

Verificou-se a degradação do azul de metileno ao longo do tempo sob diferentes processos, estes dados estão expressos na Tabela 11, utilizados para construir o gráfico da Figura 41, constata-se eficiências superiores no processo fotocatalítico com as pilhas AK, frente a todos os outros processos testados, irradiados e não irradiados.

Tabela 11. Eficiências de degradação do azul de metileno ao longo do tempo através dos diferentes processos testados.

Processo	Tempo (min)					
	0	15	30	60	90	120
Fotólise	0	25,8	29,8	42,8	53,2	57,2
Super Hyper (FS)	0	64,9	69,6	71,1	72,3	75,0
Super Hyper (AD)	0	39,2	41,0	40,0	41,2	42,7
Alkaline (FS)	0	79,1	84,8	92,7	94,7	96,6
Alkaline (AD)	0	48,7	59,6	53,5	61,3	62,1

Legenda: FS – Fotocatálise Solar; AD – Adsorção.

Ao final dos 120 min avaliados, para ambos os catalisadores testados, a remoção proporcionada pela fotocatalise foi acima de 30% superior ao seu respectivo processo não

irradiado, sendo também superior à fotólise, demonstrando a vantagem da utilização deste processo em relação aos demais.

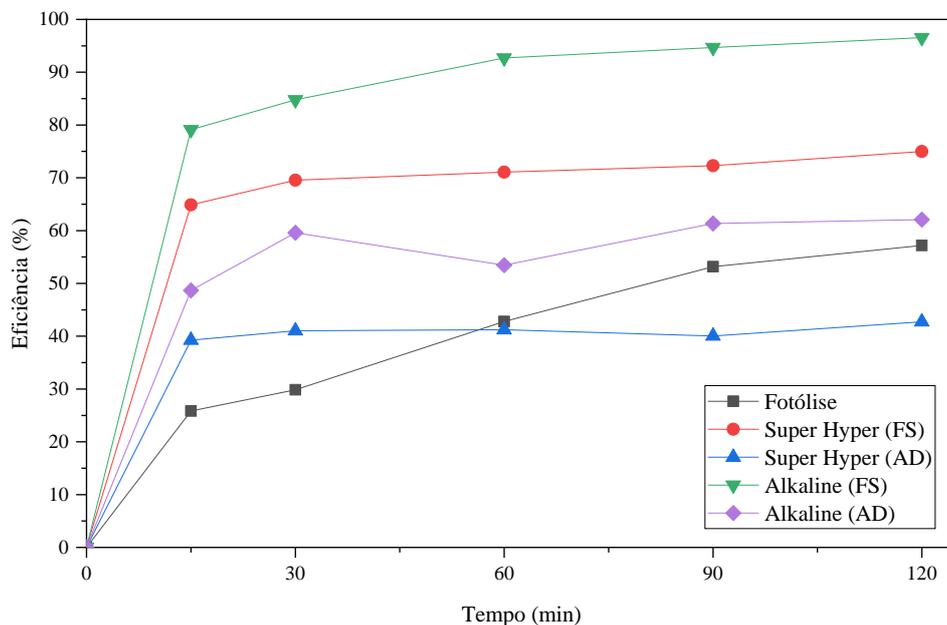


Figura 41. Eficiências de remoção do azul de metileno ao longo do tempo através dos diferentes processos testados (FS – Fotocatálise Solar; AD – Adsorção).

Fonte: Autor (2022).

Vale destacar que dentre os catalisadores e processos testados, a fotocatálise com o catalisador AK mostra-se promissora, demonstrando uma eficiência de degradação do azul de metileno acima de 90% a partir de 60 min de reação, valor superior à Gallegos *et al.* (2018) que sintetizaram Óxido de Zinco (ZnO) com resíduos de pilha e obtiveram 70% de remoção do azul de metileno após 90 min de reação.

Em relação ao comportamento do pH nos processos, observa-se na Figura 42 que houve uma queda nos valores deste parâmetro ao longo da reação, que pode ser explicada pelos mecanismos de reação dos processos; na fotólise a quebra das moléculas de água produz H^+ , e na fotocatálise há um sequestro de OH^- do meio, pela lacuna formada através do movimento dos elétrons nas bandas do catalisador (WANG e WANG, 2020).

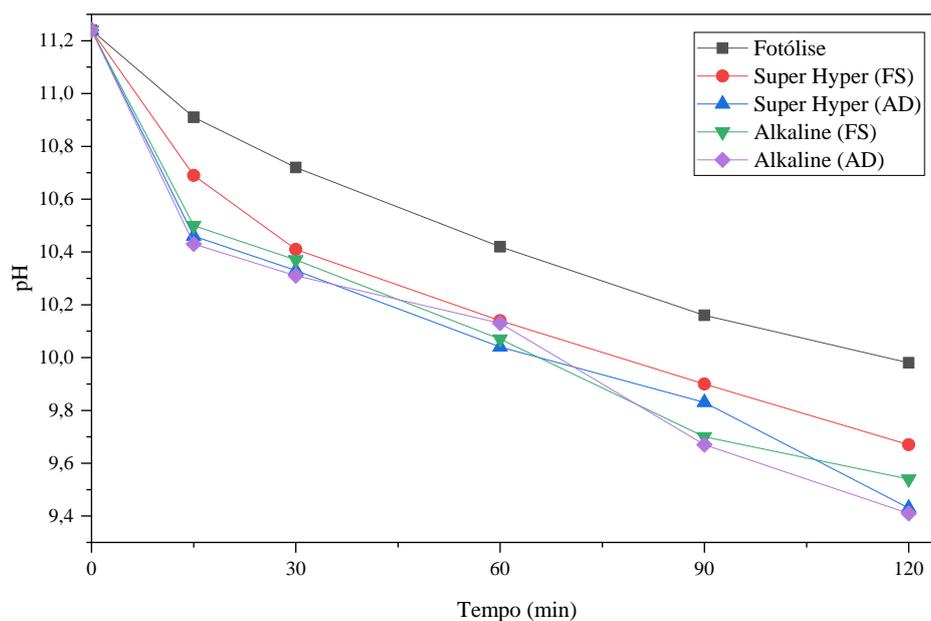


Figura 42. Comportamento do pH durante a degradação do azul de metileno ao longo do tempo através dos diferentes processos testados (FS – Fotocatálise Solar; AD – Adsorção).

Fonte: Autor (2022).

5.2.2.4 Análise dos espectros de Absorbância

Os espectros de absorvância do azul de metileno obtidos na condição ótima, para amostra bruta e tratada com os catalisadores SH e AK podem ser observados na Figura 43 e apresentam indicações a respeito dos processos de degradação proporcionados por cada fotocatalisador.

Pode-se constatar através do comportamento da região espectral entre 500 e 700 nm (referente ao cromóforo) que não há conversão da molécula do corante em compostos intermediários antes do processo de mineralização, pois a formação destes compostos proporciona um deslocamento ou distorção da banda de absorvância do corante, de modo que a leitura da absorvância não corresponda somente ao corante, mas também aos intermediários de reação. Ao passo que nesta região observou-se um abatimento do pico, chegando a inexistência na amostra tratada com o catalisador AK, o que comprova a eficiência do tratamento por fotocatalise heterogênea solar.

Através das bandas de absorvância na faixa dos comprimentos de onda de 200 a 300 nm - relacionadas aos anéis aromáticos - não foram detectadas significativas distorções, o que levaria a inferência de uma possível formação de intermediários de

degradação dos anéis aromáticos, pelo contrário, nesta região observou-se uma significativa redução dos picos de 246 e 291 nm.

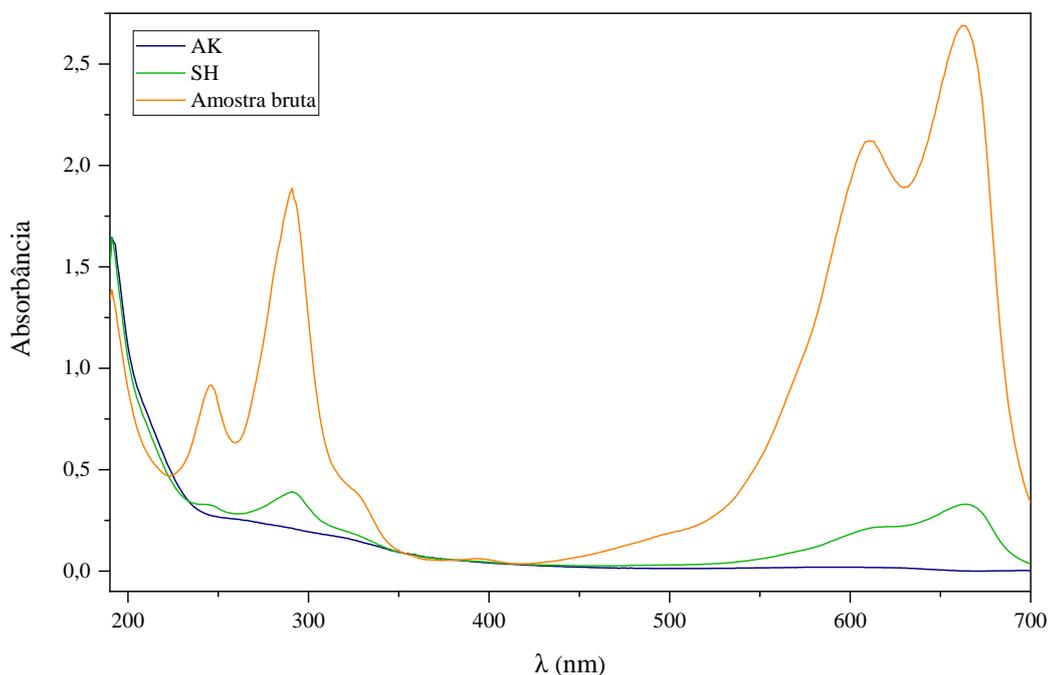


Figura 43. Espectros de absorvância da amostra bruta de azul de metileno e após os ensaios fotocatalíticos solares com SH e AK.

Fonte: Autor (2022).

Os valores obtidos para área espectral integrada das amostras foram 398,8, 100,8 e 68,1 para a amostra bruta e tratada com os catalisadores SH e AK, respectivamente. Estes valores apontam para uma significativa redução da área, observa-se 74,7% de redução para SH e 82,9% para AK.

5.2.2.5 Teste de Reciclo dos Catalisadores

A Figura 44 apresenta os resultados obtidos para a degradação do corante azul de metileno ao utilizar os catalisadores SH e AK por quatro ciclos. Este ensaio atestou a estabilidade química dos catalisadores produzidos por três ciclos, apresentando resultados dentro do intervalo de confiança de 95% do valor predito para a condição aplicada, característica importante para os fotocatalisadores.

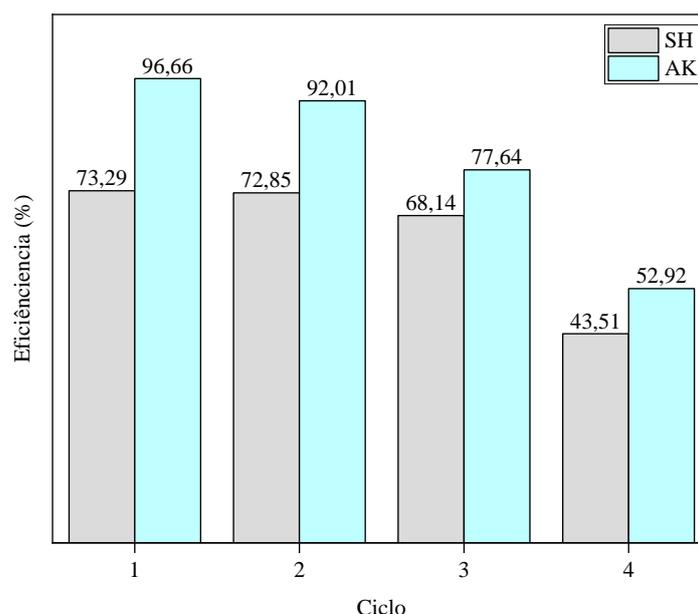


Figura 44. Eficiência de degradação do azul de metileno ao longo dos ciclos dos catalisadores SH e AK.

Fonte: Autor (2022).

O número de ciclos estáveis foi inferior a outros trabalhos como Mylarappa *et al.* (2017), Li *et al.* (2020) e Niu *et al.* (2022) que obtiveram uma estabilidade em 5 ciclos, e Huang *et al.* (2022) até o sexto ciclo, porém todos estes trabalhos utilizaram as pilhas para extração de compostos e fabricação de ferritas, sendo assim materiais purificados e não o resíduo puro, além disso todos os testes nestes trabalhos foram conduzidos com radiação artificial. Vale ressaltar, como mostrado na revisão sistemática, que não foi encontrado na literatura trabalho semelhante para comparação.

5.2.2.6 Teste de Fitotoxicidade

Os resultados obtidos no teste de toxicidade estão expressos na Tabela 12. Ao analisar o crescimento médio das plântulas observa-se um melhor resultado para as amostras tratadas com o catalisador AK, sendo superior às tratadas com SH e as amostras brutas.

No que se refere à escala de toxicidade de Belo (2011) (Tabela 5), tem-se que a amostra bruta e tratada com o catalisador AK enquadram-se em não fitotóxico, ao passo que a amostra tratada com SH enquadra-se em moderadamente fitotóxico. Porém ao

aplicar o teste de *Dunnett*, observa-se que não há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras, sendo assim possível afirmar que o fototratamento não conferiu toxicidade à matriz.

Tabela 12. Teste de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) das amostras de azul de metileno bruta e tratadas com os catalisadores SH e AK.

	CN	SH	AK	AB
CM	0,60	0,47	0,54	0,49
CV	38%	52%	46%	36%
%G	90%	90%	93%	93%
IG	100%	79%	93%	85%

Legenda: CN - Controle Negativo, SH e AK – amostras tratadas com respectivos catalisadores, AB – amostra bruta (azul de metileno 10mg/L), CM – Crescimento Médio, CV – Coeficiente de variação, %G – porcentagem de sementes germinadas, IG – Índice de Germinação

5.2.3 Análise da degradação do Diazepam

Analisando o cromatograma final da degradação do diazepam (Figura 45) observa-se o surgimento de um novo pico de um produto de degradação do fármaco ($t = 9,16$ min). Segundo West e Rowland (2012) o principal produto de degradação do diazepam 5-cloro-2-metil-amino-benzofenona, este trabalho também constatou o aparecimento do pico referente a este composto nos cromatogramas com tempos maiores que do diazepam, próximo a 9 min.

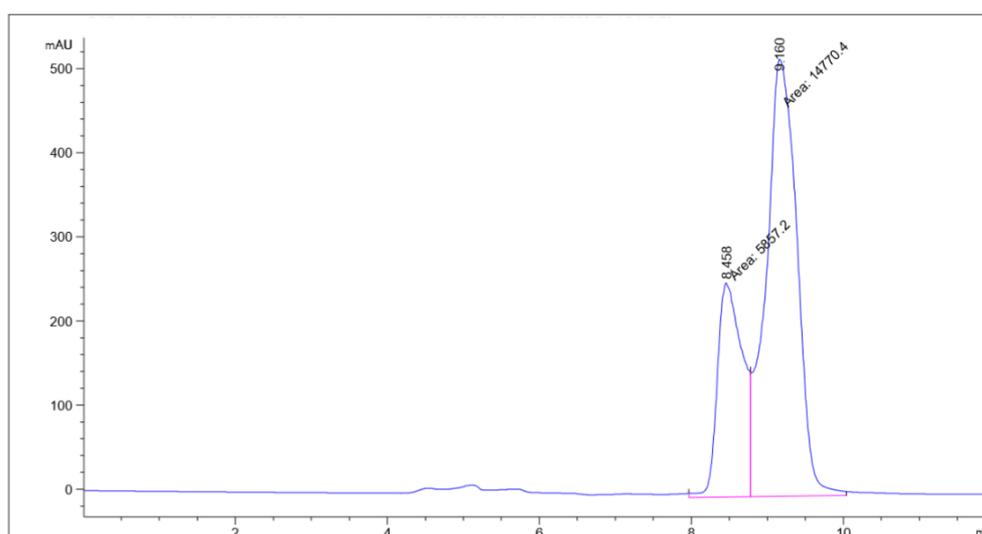


Figura 45. Cromatograma final da amostra de diazepam tratada com o catalisador AK.

Fonte: Autor (2022).

Frente a uma nova molécula presente na amostra após o fototratamento é de suma importância o estudo da toxicidade do efluente gerado. Porém foi inviável a execução dos ensaios de fitotoxicidade destas amostras por conterem metanol, composto que inibe a germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa*), não sendo possível verificar a toxicidade do efluente em questão.

Diante disso, pode-se afirmar que o tratamento aplicado não levou a degradação completa do composto alvo, porém provocou uma conversão do diazepam. Esta conversão foi verificada ao longo do tempo sob diferentes condições de pH como já descrito, estes dados estão expressos na Tabela 13, utilizados para construir o gráfico da Figura 46.

Tabela 13. Eficiências de conversão do diazepam na fotocatalise solar com catalisador AK ao longo do tempo através das diferentes condições de pH.

Amostra	Tempo (min)					
	0	5	15	30	60	120
pH natural (6,8)	0	5,1	7,1	17,9	72,3	79,7
pH ótimo (11,2)	0	2,7	4,6	14,3	66,4	70,7

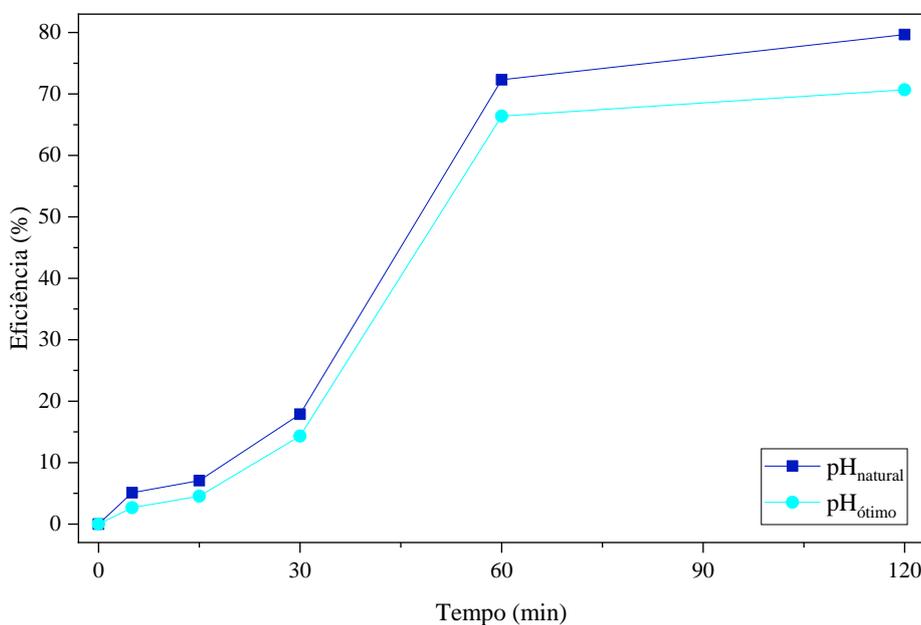


Figura 46. Eficiências de conversão do diazepam na fotocatalise solar com catalisador AK ao longo do tempo através das diferentes condições de pH.

Fonte: Autor (2022).

Pode-se considerar bastante significativos os valores de conversão obtidos após 120 minutos de reação, chegando a 79,7% na amostra com pH natural e 70,7% com o pH ótimo.

Cunha *et al.* (2019) sintetizou um catalisador misto de TiO₂ e carvão ativado e obteve 97,5% de eficiência na conversão do diazepam em uma câmara de simulação solar após 60 min de reação, este resultado conta com a vantagem frente ao presente trabalho de ter uma radiação controlada, sem todos os interferentes da exposição ao sol, além de não trabalhar com um resíduo como catalisador.

Yang *et al.* (2020) compararam os processos CI/UV e CI/Simulação solar durante 90 min e obteve uma eficiência de 90,1 e 72,4% de conversão do diazepam respectivamente. Observa-se mais uma vez, que mesmo em condições simuladas, a radiação solar apresenta um resultado inferior quando comparado com o UV artificial.

Tratando-se de degradação completa do diazepam, Mitsika *et al.* (2021) alcançaram eficiências acima de 90% através do foto-fenton conduzido por 3 h, período superior ao presente trabalho, mesmo com um processo homogêneo e irradiado artificialmente.

Os valores de pH aferidos durante o processo foram registrados na Tabela 14, e podem ser observados graficamente na Figura 47.

Tabela 14. pH ao longo do tempo na conversão do diazepam por fotocatalise solar com catalisador AK em diferentes condições de pH inicial.

Amostra	Tempo (min)					
	0	5	15	30	60	120
pH natural	6,8	6,9	7,0	7,1	7,5	7,5
pH ótimo	11,2	10,7	10,3	10	9,5	8,7

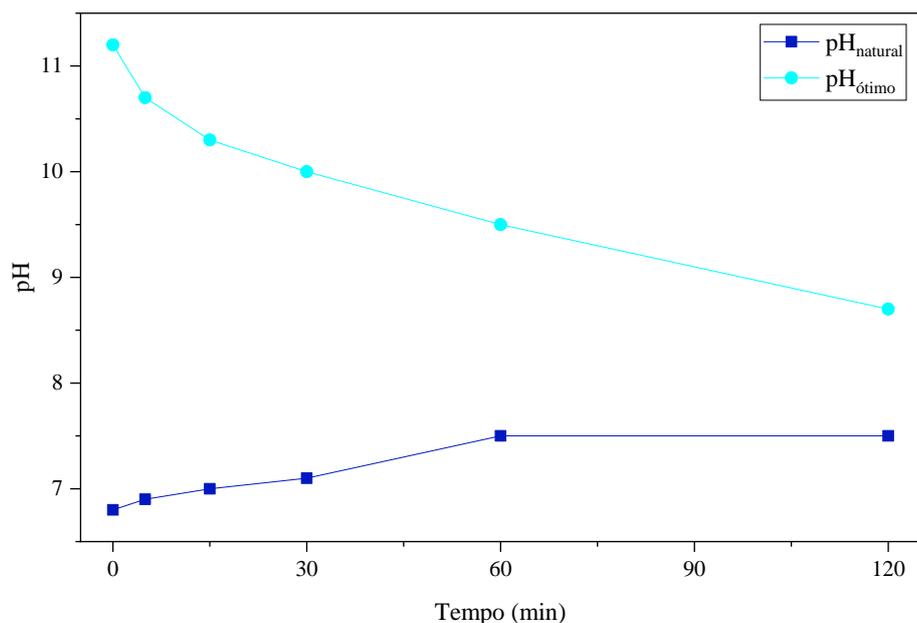


Figura 47. pH ao longo do tempo na conversão do diazepam por fotocatalise solar com catalisador AK em diferentes condições de pH inicial.

Fonte: Autor (2022).

Com relação ao pH e a conversão do diazepam, frente a leve superioridade da amostra submetida ao tratamento no pH natural (6,8), em que esta, ao final do processo, chegou a um pH de 7,5, apresentou valores inferiores ao pH_{pcz} do catalisador durante todo o processo. Nestas condições de pH, a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente, tendo assim uma melhor afinidade com espécies aniônicas. Em meio aquoso o diazepam é dissociado em cátions e ânions, por isso observa-se valores tão próximos de eficiência mesmo em pHs tão diferentes.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Tem-se em alta estima a execução da revisão bibliométrica e sistemática através do método *ProKnow-C*, por esta haver possibilitado a verificação temporal e espacial do tema estudado, bem como dos destaques entre autores, periódicos e palavras-chave. Além disso, as lacunas identificadas na análise sistêmica posicionaram o trabalho em um lugar de inovação e necessidade de avanços.

Foi comprovada a eficiência da utilização dos resíduos de pilhas alcalinas pós consumo para a produção de fotocatalisadores heterogêneos solares - a partir da pasta eletrolítica de forma direta e simplificada - tendo alcançado bons resultados de degradação, não havendo geração de subprodutos provenientes do resíduo, verificados através do espectro de absorbância, e não conferindo fitotoxicidade à amostra de azul de metileno tratada.

Quanto ao reciclo, verificou-se a estabilidade dos catalisadores por alguns ciclos, porém este resultado foi inferior aos materiais produzidos a partir de resíduos purificados. Neste ponto recomenda-se um estudo econômico e experimental para verificar se é viável a purificação dos resíduos para obtenção de catalisadores frente a uma aplicação direta, como aqui proposto.

Constatou-se também a superioridade do catalisador AK sobre SH, e o seu potencial para utilização em processos fotocatalíticos, sendo assim o catalisador AK aplicado na fotocatalise solar do diazepam, obtendo-se um resultado bastante significativo, não sendo verificada uma influência do pH, característica favorável para aplicação do método em valores de pH próximos da neutralidade. Neste ponto recomenda-se a futuros trabalhos testar a toxicidade das amostras tratadas, através de diferentes organismos, bem como, avaliar a biodegradabilidade dos compostos formados, verificando assim o impacto do tratamento na toxicidade e recalcitrância da amostra.

Vale destacar que a utilização das ferramentas estatísticas do DoE - com o DCCR associado a metodologia de superfície de resposta, bem como a otimização pelo método *Desirability* - foi eficaz para encontrar a condição reacional ótima para os catalisadores SH e AK, possibilitando validar a aplicação destes operandos com o seu máximo potencial dentro da faixa estudada.

Reitera-se que a investigação do catalisador misto foi interrompida por falta de tempo hábil e a pandemia da Covid-19 que limitou os avanços nos testes e caracterização dos catalisadores produzidos, porém indica uma porta para novos estudos com pastas eletrolíticas de outras pilhas, com outras composições, para o aperfeiçoamento do método de heterojunção e uma caracterização detalhada dos catalisadores obtidos proporcionando um melhor embasamento para discussão dos resultados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alcaraz, L., Jiménez-Relinque, E., Plaza, L., García-Díaz, I., Castellote, M., López, F. A. Photocatalytic Activity of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 2020.

Almeida, C. A., Oliveira, M. S., Mallmann, C. A., Martins, A. F. Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 17192-17201, 2015.

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.

Araújo, K. S. D., Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A. C., Malpass, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

Bacchi, S., Yahyah, M., Carangio, A., Ribecai, A., Oliveros, M. C. C. Fit for Purpose Experimental Designs and Analyses in Chemical Development. **Organic Process Research & Development**, v. 14, n. 2, p. 332-338, 2010.

Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodriguez, J. J., Belver, C. A review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water. **C—Journal of Carbon Research**, v. 4, n. 4, p. 63, 2018.

Belo, Sara Rodrigues Santos. **Avaliação de fitotoxicidade através de *Lepidium sativum* no âmbito de processos de compostagem**. Tese de Doutorado. 2011.

Bera, S., Mukherjee, I. A solution framework for response surface-based multiple quality characteristics optimization. **International Journal of Reliability, Quality and Safety Engineering**, v. 25, n. 05, p. 1850025, 2018.

Bezerra, M. A., Ferreira, S. L. C., Novaes, C. G., Dos Santos, A. M. P., Valasques, G. S., da Mata Cerqueira, U. M. F., dos Santos Alves, J. P.. Simultaneous optimization of

multiple responses and its application in Analytical Chemistry—A review. **Talanta**, v. 194, p. 941-959, 2019.

Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A.. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

Bosio, Morgana et al. Removal of pharmaceutically active compounds from synthetic and real aqueous mixtures and simultaneous disinfection by supported TiO₂/UV-A, H₂O₂/UV-A, and TiO₂/H₂O₂/UV-A processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4288-4299, 2019.

Brack, Werner et al. The SOLUTIONS project: challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. **Science of the total environment**, v. 503, p. 22-31, 2015.

Cahino, A. M., Loureiro, R. G., Dantas, J., Madeira, V. S., Fernandes, P. C. R. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628-13636, 2019.

Candioti, L. V., De Zan, M. M., Cámara, M. S., & Goicoechea, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

Chelladurai, S. J. S., Murugan, K., Ray, A. P., Upadhyaya, M., Narasimharaj, V., Gnanasekaran, S.. Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 1301-1304, 2021.

Chen, L., Fu, W., Tan, Y., Zhang, X. Emerging organic contaminants and odorous compounds in secondary effluent wastewater: Identification and advanced treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 124817, 2021.

Chen, Y., Shi, J., Du, Q., Zhang, H., Cui, Y. Antibiotic removal by agricultural waste biochars with different forms of iron oxide. **RSC advances**, v. 9, n. 25, p. 14143-14153, 2019.

Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y.. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

Correa, J. S.; Campos, M.; Montanhez, B. E.; Gonçalves, F. V.; Ide, C. N. Uso de Resposta Espectral em comprimentos de onda (230~290) nm como parâmetro indireto quantitativo de COD e DQO. **Revista DAE**, v. 68, n 225, p. 51-62, 2020.

Cunha, D. L., Kuznetsov, A., Araujo, J. R., Neves, R. S., Archanjo, B. S., Canela, M. C., Marques, M. Optimization of Benzodiazepine Drugs Removal from Water by Heterogeneous Photocatalysis Using TiO₂/Activated Carbon Composite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 7, p. 1-17, 2019.

Cunha, Deivisson Lopes; DE ARAUJO, Frederico Goytacazes; MARQUES, Marcia. Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 31, p. 24076-24091, 2017.

De Carvalho, Gustavo Dambiski Gomes et al. Bibliometrics and systematic reviews: A comparison between the Proknow-C and the Methodi Ordinatio. **Journal of Informetrics**, v. 14, n. 3, p. 101043, 2020.

De Oliveira, L. G., de Paiva, A. P., Balestrassi, P. P., Ferreira, J. R., da Costa, S. C., da Silva Campos, P. H.. Response surface methodology for advanced manufacturing technology optimization: theoretical fundamentals, practical guidelines, and survey literature review. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 104, n. 5, p. 1785-1837, 2019.

Dong, Z., Xing, S. Y., Zhang, J. Y., Zhou, X. Z.. 14-day repeated intraperitoneal toxicity test of ivermectin microemulsion injection in Wistar rats. **Frontiers in Veterinary Science**, v. 7, 2020.

Evgenidou, E. N.; Konstantinou, I. K.; Lambropoulou, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905-926, 2015.

Fernández-Rubio, Javier et al. Psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs in coastal waters of North-Western Spain: Environmental exposure and risk assessment. **Chemosphere**, v. 224, p. 379-389, 2019.

Ferreira, S. L., Lemos, V. A., de Carvalho, V. S., da Silva, E. G., Queiroz, A. F., Felix, C. S., Oliveira, R. V. Multivariate optimization techniques in analytical chemistry-an overview. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 176-182, 2018.

Finčur, Nina L. et al. Adsorption and degradation of some psychiatric drugs by sol-gel synthesized titania-based photocatalysts: influence of tungsten and sodium content. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 90, n. 3, p. 510-524, 2019.

Foteinis, S., Monteagudo, J. M., Durán, A., Chatzisyneon, E. Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. **Science of The Total Environment**, v. 612, p. 605-612, 2018.

Gallegos, M. V., Aparicio, F., Peluso, M. A., Damonte, L. C., Sambeth, J. E. Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 103, p. 158-165, 2018.

Gallegos, M. V., Peluso, M. A., Finocchio, E., Thomas, H. J., Busca, G., Sambeth, J. E. . Removal of VOCs by catalytic process. A study of MnZnO composites synthesized from waste alkaline and Zn/C batteries. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

Gaya, U. I., Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., Ritsema, C. J. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International soil and water conservation research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015.

Guimarães, J. R., Barbosa, I. M., Maniero, M. G., & Rath, S. Abamectin degradation by advanced oxidation processes: evaluation of toxicity reduction using *Daphnia similis*. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 17, n. 1, p. 82-92, 2014.

Gupta, Vinod Kumar et al. Preparation and characterization of TiO₂ nanofibers by hydrothermal method for removal of Benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1033-1038, 2018.

He, X., Wang, A., Wu, P., Tang, S., Zhang, Y., Li, L., & Ding, P. Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO₂ photocatalysis: A review. **Science of The Total Environment**, p. 140694, 2020b.

He, X., Wu, M., Ao, Z., Lai, B., Zhou, Y., An, T., & Wang, S. Metal–organic frameworks derived C/TiO₂ for visible light photocatalysis: Simple synthesis and contribution of carbon species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 124048, 2020a.

Hoslett, J., Ghazal, H., Katsou, E., Jouhara, H. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. **Science of The Total Environment**, v. 751, p. 141755, 2020.

Huang, Hua et al. Structural, optical and photocatalytic properties of magnetic recoverable Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄@ Zn_{0.9}Mn_{0.1}O heterojunction prepared from waste Mn–Zn batteries. **Journal of environmental management**, v. 302, p. 114120, 2022.

Iftikhar, S. Y., Iqbal, F. M., Hassan, W., Nasir, B., & Sarwar, A. R. Desirability combined response surface methodology approach for optimization of prednisolone acetate loaded chitosan nanoparticles and in-vitro assessment. **Materials Research Express**, v. 7, n. 11, p. 115004, 2020.

INTERNATIONAL NARCOTICS CONTROL BOARD (INCB). Psychotropic Substances: Statistics for 2019. Viena: United Nations (UN), 2021.

Jang, H. M., Kan, E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water. **Bioresource technology**, v. 284, p. 437-447, 2019.

Kanakaraju, D., Glass, B. D.; Oelgemöller, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. **Journal of environmental management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

Karimifard, S.; Moghaddam, M. R. Alavi. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review. **Science of the Total Environment**, v. 640, p. 772-797, 2018.

Karrer, N. J.; Ryhiner, G.; Heinzle, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1013-1020, 1997.

Kim, D., Yong, K. Boron doping induced charge transfer switching of a C₃N₄/ZnO photocatalyst from Z-scheme to type II to enhance photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119538.

Korpe, S., Rao, P. Venkateswara. Application of Advanced Oxidation Processes and Cavitation Techniques for Treatment of Tannery Wastewater-A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105234, 2021.

Kosjek, T., Perko, S., Zupanc, M., Hren, M. Z., Dragičević, T. L., Žigon, D., Heath, E.. Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment. **Water research**, v. 46, n. 2, p. 355-368, 2012.

Li, H., Tu, W., Zhou, Y., Zou, Z. Z-Scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges. **Advanced science**, v. 3, n. 11, p. 1500389, 2016.

Li, R., Hu, H., Ma, Y., Liu, X., Zhang, L., Zhou, S., Zhang, H. Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over wasted batteries-derived ZnFe₂O₄ under visible light. **Journal of Cleaner Production**, p. 124246, 2020.

Liebig, M., Fernandez, Á. A., Blübaum-Gronau, E., Boxall, A., Brinke, M., Carbonell, G., Garric, J.. Environmental risk assessment of ivermectin: a case study. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 6, n. S1, p. 567-587, 2010.

Lin, H., Li, S., Deng, B., Tan, W., Li, R., Xu, Y., Zhang, H. Degradation of bisphenol A by activating peroxymonosulfate with Mn₀. 6Zn₀. 4Fe₂O₄ fabricated from spent Zn-Mn alkaline batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 541-551, 2019.

Lindares, Joao Eduardo et al. Work ability and functional aging: a Systemic Analysis of the Literature using ProkNow-C (Knowledge Development Process Constructivist). **Ciencia & saude coletiva**, v. 24, n. 1, p. 53-67, 2019.

Liu, Peng. Recycling waste batteries: recovery of valuable resources or reutilization as functional materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 9, p. 11176-11185, 2018.

LME, London Metal Exchange: Zinc Historical Prices Graph, 2020. Link: <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Zinc#tabIndex=2> Acessado em 21 de janeiro de 2022.

Lopes, P. R. M., Bidoia, E. D. **Tratamento de Efluentes por Fotocatálise Heterogênea**. Rio Claro – SP, Clube dos Autores, 2011.

Low, J., Jiang, C., Cheng, B., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J. A review of direct Z-scheme photocatalysts. **Small Methods**, v. 1, n. 5, p. 1700080, 2017.

Lumbaqué, E. C., Cardoso, R. M., de Araújo Gomes, A., Malato, S., Pérez, J. A. S., Sirtori, C. Removal of pharmaceuticals in hospital wastewater by solar photo-Fenton with Fe³⁺-EDDS using a pilot raceway pond reactor: Transformation products and in silico toxicity assessment. **Microchemical Journal**, v. 164, p. 106014, 2021.

Lumbaqué, Elisabeth Cuervo et al. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe (III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis Today**, v. 328, p. 259-266, 2019.

Maciel, Joylan Nunes; LEDESMA, Jorge Javier Giménez; JUNIOR, Oswaldo Hideo Ando. Forecasting Solar Power Output Generation: A Systematic Review with the Proknow-C. **IEEE Latin America Transactions**, v. 19, n. 4, p. 612-624, 2021.

Maroufi, S., Nekouei, R. K., Assefi, M., Sahajwalla, V. Waste-cleaning waste: synthesis of ZnO porous nano-sheets from batteries for dye degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 28, p. 28594-28600, 2018.

Masemola, D. P., Nxumalo, E. N., Nyoni, H., Nkambule, T. T. I., Mamba, B. B., Msagati, T. A. M. The occurrence and exposure risk assessment of psychoactive drug residues and metabolites in aquatic environment. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 178, p. 112944, 2020.

Mcrae, N. K., Gaw, S., Glover, C. N. Mechanisms of zinc toxicity in the galaxiid fish, *Galaxias maculatus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 179, p. 184-190, 2016.

Mitsika, E. E., Christophoridis, C., Kouinoglou, N., Lazaridis, N., Zacharis, C. K., Fytianos, K. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123819, 2021.

Mitsika, Elena E. et al. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123819, 2021.

Morais, V. S., Barrada, R. V., Moura, M. N., Almeida, J. R., Moreira, T. F. M., Gonçalves, G. R., Freitas, M. B. J. G. Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103716, 2020.

Moreira, N. F., Narciso-da-Rocha, C., Polo-López, M. I., Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Manaia, C. M., Silva, A. M. Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators,

antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. **Water research**, v. 135, p. 195-206, 2018.

Mylarappa, M., Lakshmi, V. V., Mahesh, K. V., Nagaswarupa, H. P., Raghavendra, N. Synthesis and characterization of Mn–ZnFe₂O₄ and Mn–ZnFe₂O₄/rGO nanocomposites from waste batteries for photocatalytic, electrochemical and thermal studies. **Materials Research Express**, v. 4, n. 11, p. 115603, 2017.

Mylarappa, M., Lakshmi, V. V., Mahesh, K. V., Nagaswarupa, H. P., Raghavendra, N.. Recovery of Mn-Zn ferrite from waste batteries and development of rGO/Mn-Zn ferrite nanocomposite for water purification. **Materials Today: Proceedings**, v. 9, p. 256-265, 2019.

National Institute of Mental Health: Mental health medications, 2016. Link: <http://www.nimh.nih.gov/health/topics/mental-healthmedications/index.shtml>. Acessado em 20 de outubro de 2020.

Neto, Alberto Valadares. **Utilização de resíduos de pilhas na degradação oxidativa e redutiva de poluentes orgânicos em solução aquosa**. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2015.

NEVES, L. C.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; HERBERT, L. T.; SOUZA, K. V.; MARTINS, K. G.; YOUNG, B. J. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, 110939, 2020.

Niu, Zhirui et al. Green synthesis of magnetically recyclable Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄@ Zn_{1-x}Mn_xS composites from spent batteries for visible light photocatalytic degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 287, p. 132238, 2022.

Novaes, G. C., Ferreira, L. C. S., Neto, H. S. J., Santana, A. F., Portugal, A. L., Goicoechea, C. H.. A multiple response function for optimization of analytical strategies involving multi-elemental determination. **Current Analytical Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 94-101, 2016.

Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **Science of the total environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OMS, **Organização Mundial da Saúde** (2001) disponível em: www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0003/123078/AQG2ndEd_6_8Manganese.pdf
Acessado dia 30 de setembro de 2020.

Ouda, M., Kadadou, D., Swaidan, B., Al-Othman, A., Al-Asheh, S., Banat, F., Hasan, S. W. Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review. **Science of The Total Environment**, p. 142177, 2020.

Perondi, T., Michelon, W., Junior, P. R., Knoblauch, P. M., Chiareloto, M., de Fátima Peralta Muniz Moreira, R., Pokrywiecki, T. S. Advanced oxidative processes in the degradation of 17 β -estradiol present on surface waters: kinetics, byproducts and ecotoxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-8, 2020.

Qu, Jiao et al. A new insight of recycling of spent Zn–Mn alkaline batteries: Synthesis of Zn_xMn_{1-x}O nanoparticles and solar light driven photocatalytic degradation of bisphenol A using them. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 703-707, 2015.

Radulović, Vesna M.; Roglić, Goran M.; Manojlović, Dragan D. Degradation of benzodiazepines using water falling film dielectric barrier discharge reactor. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 82, n. 7-8, p. 933-942, 2017.

Raghavendra, N. et al. Development of clay ferrite nanocomposite: Electrochemical, sensors and photocatalytic studies. **Applied Surface Science Advances**, v. 5, p. 100103, 2021.

Rath, S., Pereira, L. A., Dal Bosco, S. M., Maniero, M. G., Fostier, A. H., & Guimarães, J. R.. Fate of ivermectin in the terrestrial and aquatic environment: mobility, degradation, and toxicity towards *Daphnia similis*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5654-5666, 2016.

Ribeiro, A.R. , Moreira, N.F. , Puma, G.L. , Silva, A.M. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, p. 155-173, 2019.

Romeiro, Andreia et al. Effect of the calcination temperature on the photocatalytic efficiency of acidic sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles in the degradation of alprazolam. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 16, n. 6, p. 935-945, 2017.

Rosa, J. M., Tambourgi, E. B., Vanalle, R. M., Gamarra, F. M. C., Santana, J. C. C., & Araújo, M. C.. Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of cleaner production**, v. 246, p. 119012, 2020.

Ruthiraan, M., Abdullah, E. C., Mubarak, N. M., Nizamuddin, S. Adsorptive removal of methylene blue using magnetic biochar derived from agricultural waste biomass: Equilibrium, isotherm, kinetic study. **International Journal of Nanoscience**, v. 17, n. 05, p. 1850002, 2018.

Rutledge, Chrystal et al. A novel use of methylene blue in the pediatric ICU. **Pediatrics**, v. 136, n. 4, p. e1030-e1034, 2015.

Sanderson, H., Laird, B., Pope, L., Brain, R., Wilson, C., Johnson, D., Solomon, K. Assessment of the environmental fate and effects of ivermectin in aquatic mesocosms. **Aquatic toxicology**, v. 85, n. 4, p. 229-240, 2007.

Santos, D. H., Duarte, J. L., Tonholo, J., Meili, L., & Zanta, C. L. Saturated Activated Carbon Regeneration by UV-Light, H₂O₂ and Fenton Reaction. **Separation and Purification Technology**, p. 117112, 2020.

Saxena, P., Hiwrale, I., Das, S., Shukla, V., Tyagi, L., Pal, S., Dhodapkar, R. Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: an Indian perspective. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 124877, 2021.

Serna, E. A. G., Giraldo, A. L. A., Silva, J. A., Flórez, O. A. A., Torres, R. A. P. Removal of antibiotic cloxacillin by means of electrochemical oxidation, TiO₂ photocatalysis, and photo-Fenton processes: analysis of degradation pathways and effect of the water matrix

on the elimination of antimicrobial activity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6339-6352, 2017.

Shi, J., Huang, W., Zhu, H., Xiong, J., Bei, H., Wei, X., & Wang, S. Modified TiO₂ particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. **Materials Letters**, v. 279, p. 128472, 2020.

Starling, Maria Clara VM; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.

STEP, Solving the E-waste Problem: E-waste generated per capita 2019. Disponível em: <https://globalewaste.org/map/>, Acessado em 19 de outubro de 2020.

Su, T., Qin, Z., Ji, H., Wu, Z. An overview of photocatalysis facilitated by 2D heterojunctions. **Nanotechnology**, v. 30, n. 50, p. 502002, 2019.

Subedi, Bikram; KANNAN, Kurunthachalam. Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 273-280, 2015.

Sudha, D.; Sivakumar, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 97, p. 112-133, 2015.

Tanong, K., Tran, L. H., Mercier, G., & Blais, J. F. Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. *Journal of cleaner production*, 148, 233-244, 2017.

Tototzintle, M. J., Ferreira, I. J., da Silva Duque, S., Barrocas, P. R. G., Saggioro, E. M.. Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO₂/H₂O₂ photocatalysis. **Chemosphere**, v. 210, p. 449-457, 2018.

Trawiński, J., Skibiński, R. Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1152-1199, 2017.

Valério, A., Wang, J., Tong, S., de Souza, A. A. U., Hotza, D., González, S. Y. G. Synergetic effect of photocatalysis and ozonation for enhanced tetracycline degradation using highly macroporous photocatalytic supports. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 149, p. 107838, 2020.

Vokřál, I., Michaela, Š., Radka, P., Jiří, L., Lukáš, P., Dominika, S., Lenka, S.. Ivermectin environmental impact: Excretion profile in sheep and phytotoxic effect in *Sinapis alba*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 169, p. 944-949, 2019.

Wang, C., Hou, L., Li, J., Xu, Z., Gao, T., Yang, J., Du, P. Occurrence of diazepam and its metabolites in wastewater and surface waters in Beijing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 18, p. 15379-15389, 2017.

Wang, Y., Chen, Y. X., Barakat, T., Wang, T. M., Krief, A., Zeng, Y. J., ... & Su, B. L. Synergistic effects of carbon doping and coating of TiO₂ with exceptional photocurrent enhancement for high performance H₂ production from water splitting. **Journal of Energy Chemistry**, v. 56, p. 141-151, 2020.

Weissman, S. A., Anderson, N. G. Design of experiments (DoE) and process optimization. A review of recent publications. **Organic Process Research & Development**, v. 19, n. 11, p. 1605-1633, 2015.

West, C. E.; Rowland, S. J. Aqueous phototransformation of diazepam and related human metabolites under simulated sunlight. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 9, p. 4749-4756, 2012.

Wu, H.; Lin, Y.; Wu, J.; Zeng, L.; Zeng, D.; Du, J. Surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter. **Frontiers of Earth Science**, v. 15, p. 133– 141, 2008.

Yang, B., Peng, T., Cai, W. W., & Ying, G. G. Transformation of diazepam in water during UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141332, 2020.

You, Wen-Dan et al. Degradation of 17 Benzodiazepines by the UV/H₂O₂ Treatment. **Frontiers in Environmental Science**, p. 474, 2021.

Younis, S. A., Kim, K. H. Heterogeneous Photocatalysis Scalability for Environmental Remediation: Opportunities and Challenges. **Catalysts**, v. 10, n. 10, p. 1109, 2020.

Yu, J., Wang, S., Low, J., Xiao, W.. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme gC₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 39, p. 16883-16890, 2013.

Zhang, W.; Mohamed, A. R.; Ong, W. J. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Carbon Dioxide Reduction: Where Are We Now? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 51, p. 22894-22915, 2020.

Zhao, Z., Shen, B., Hu, Z., Zhang, J., He, C., Yao, Y., Dong, F. Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with TiO₂ to construct a novel Z-scheme photocatalytic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123236, 2020.

Zhou, Z., Yuan, S.; Wang, J. Theoretical progress on direct Z-scheme photocatalysis of two-dimensional heterostructures. **Frontiers of Physics**, v. 16, n. 4, p. 1-9, 2021.